

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS

**Evaluación de las propiedades magnéticas en las perovskitas
 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) recubiertas con
amino silano para su aplicación en hipertermia magnética**

POR

Israel Alejandro Flores Urquizo

**Como requisito para obtener el grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con
Orientación en Química de los Materiales**

Diciembre, 2018

Evaluación de las propiedades magnéticas en las perovskitas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) recubiertas con amino silano para su aplicación en hipertermia magnética

Aprobación de la Tesis:

Dr. Tomás Constantino Hernández García
Director de la Tesis

Dr. Luis Ángel Garza Rodríguez
Secretario

Dr. Israel Alejandro López Hernández
Vocal

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Sub-Directora de estudios de posgrado

RESUMEN

I.B. Israel Alejandro Flores Urquizo

Diciembre 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Evaluación de las propiedades magnéticas en las perovskitas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) recubiertas con amino silano para su aplicación en hipertermia magnética

Número de páginas: 144

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los materiales.

Área de estudio: Materiales magnéticos.

Propósito y método de estudio: El objetivo de la investigación está en disminuir la temperatura de Curie de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($87\text{ }^\circ\text{C}$) por medio de la sustitución de estroncio por calcio en distintas cantidades estequiométricas ($0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) por medio de la ruta de combustión para modificar dicha propiedad magnética. Al obtener dichos compuestos en forma de nanopartículas y con comportamiento superparamagnético estas tendrán un potencial para una aplicación biomédica llamada hipertermia magnética.

Contribuciones y conclusiones: los compuestos deseados se obtuvieron con una elevada pureza, se obtuvieron tamaños de partícula con recubrimiento alrededor de los 70 nm con morfología esférica, se logró bajar la temperatura de Curie hasta $52\text{ }^\circ\text{C}$ al incrementar el calcio en la composición. Al aumentar el calcio en la estructura, se logró controlar el calor generado por inducción magnética a $42\text{ }^\circ\text{C}$ la cual es la temperatura necesaria para provocar el daño en tumores por medio de hipertermia magnética.

FIRMA DEL ASESOR:

Dr. Tomás Constantino Hernández García

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Materiales I, CELAES, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dr. Tomás C. Hernández García.

Se realizó una estancia en la Facultad de Medicina, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo el asesoramiento de la Dra. Celia Nohemí Sánchez Domínguez.

Se realizó una estancia en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados, de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, bajo el asesoramiento de la Dra. Perla Elvia García Casillas.

Se realizó una estancia en el Laboratorio de Biocerámicos, del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados unidad Saltillo, bajo el asesoramiento de la Dra. Dora Alicia Cortés Hernández.

Se otorgó una beca por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número de becario 619319.

ESTANCIA REALIZADA

Se realizaron tres estancias cortas en distintas instituciones del norte del país. La primer estancia realizada tuvo lugar en la Facultad de Medicina de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Durante la estancia se realizaron estudios de toxicidad en células madre mesenquimales de borrego y toxicidad en sangre de los compuestos elaborados en esta investigación a distintas concentraciones. La segunda estancia se realizó en la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, donde se realizó el estudio termo gravimétrico de los compuestos recubiertos con amino silano para conocer la estabilidad térmica del recubrimiento. La última estancia se realizó en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados unidad saltillo, donde se realizó un estudio de inducción magnética a un fluido magnético elaborado con los compuestos elaborados para producir calor a partir de un campo magnético oscilante.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis padres por todo el apoyo incondicional durante toda mi carrera estudiantil, a mis hermanos por siempre estar a mi lado apoyándome. Agradezco a Daniela por ser la persona que saca lo mejor de mí, por su apoyo en todas mis decisiones y sobre todo por su amor.

Quiero agradecer al Dr. Tomás C. Hernández García por compartir su experiencia, tiempo y conocimientos para lograr la culminación de mi tesis. Agradezco a la Facultad de ciencias Químicas por la infraestructura y el soporte financiero para realizar la investigación, también agradezco al comité tutorial asignado a esta investigación por sus aportaciones para el enriquecimiento de la tesis elaborada y se agradece al CONACYT por la beca otorgada con numero de asignación 619319.

Se agradece a los doctores Marco Antonio Garza, Celia Nohemí Sánchez, Perla Elvia García, Dora Alicia Cortés y todas las demás personas que hicieron un aporte y/o apoyaron el desarrollo de esta investigación.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. Introducción.....	1
1.1. Propiedades magnéticas.....	1
1.1.1. Momento magnético.....	1
1.1.2. Anisotropía magnética.....	3
1.1.3. Dominio magnético.....	4
1.1.4. Curvas de histéresis.....	5
1.1.5. Clasificación de los materiales magnéticos.....	8
1.1.5.1. Antiferromagnetismo.....	9
1.1.5.2. Paramagnetismo.....	10
1.1.5.3. Ferromagnetismo.....	11
1.1.5.4. Superparamagnetismo.....	12
1.2. Perovskitas magnéticas.....	14
1.2.1. Estructura perovskita.....	14
1.2.2. Propiedades magnéticas en la perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	16
1.2.3. Comportamiento ferromagnético y conductor en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1-0.5$).....	19
1.2.4. Relación del sitio A con el ferromagnetismo en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1-0.5$).....	21
1.3. Hipertermia magnética.....	23
1.3.1. Aplicación biomédica de las nanopartículas magnéticas.....	23
1.3.2. Efecto de la temperatura causada por hipertermia en células.....	24
1.3.3. Recubrimiento en partículas para favorecer su biocompatibilidad.....	26

1.4. Síntesis por combustión de solución.....	28
1.4.1. Obtención de óxidos por medio de la combustión una solución...	28
1.4.2. Características del método de síntesis.....	29
1.4.3. Ventajas de la técnica para obtener nanopartículas.....	30
2. Antecedentes.....	32
2.1. Antecedentes sobre la síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	32
2.1.1. El uso de la técnica SCS para la obtención de nanopartículas magnéticas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	32
2.2. Antecedentes sobre la aplicación biomédica de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	35
2.2.1. Avances en la hipertermia magnética con el uso de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	35
2.3. Objetivos y delimitación del proyecto.....	37
2.3.1. Aportación científica.....	37
2.3.2. Hipótesis.....	38
2.3.3. Objetivos.....	38
2.3.3.1. Objetivo general.....	38
2.3.3.2. Objetivos específicos.....	39
2.3.4. Metas.....	39
2.3.4.1. Metas académicas y científicas.....	39
3. Metodología.....	40
3.1. Síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ por combustión de solución.....	40
3.1.1. Síntesis por combustión de solución para obtener $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	40
3.2. Síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ por combustión de solución.....	43
3.2.1. Modificación de la estequiometría para obtener $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-}$ $_x\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con valores en $x = 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.07	43
3.3. Recubrimiento de los óxidos mixtos obtenidos con amino silano.....	44
3.3.1. Recubrimiento de las partículas por medio de la hidrólisis y condensación del 3-(2-aminoetilamino) propil-trimetoxisilano.....	44
3.4. Caracterización de las muestras.....	45
3.4.1. Caracterización por rayos x.....	45

3.4.2. Caracterización por análisis térmico.....	47
3.4.3. Caracterización por microscopía electrónica de barrido.....	48
3.4.4. Caracterización por espectroscopía infrarroja.....	49
3.4.5. Caracterización por magnetometría de muestra vibrante.....	50
4. Resultados.....	52
4.1. Síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ por combustión de solución.....	52
4.1.1. Caracterización por rayos x a las muestras elaboradas.....	52
4.1.1.1. Reacción de combustión usando glicina como combustible.....	53
4.1.1.2. Reacción de combustión usando urea como combustible.....	55
4.1.2. Comparación entre las muestras elaboradas con glicina y urea.....	58
4.1.3. Análisis térmico de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sintetizada con urea.....	59
4.1.4. Selección de las muestras a comparar entre los combustibles usados.....	61
4.1.5. Análisis infrarrojo de las muestras seleccionadas.....	64
4.1.6. Estudio morfológico y elemental de las muestras por microscopía electrónica de barrido.....	66
4.1.7. Propiedades magnéticas de las muestras seleccionadas.....	68
4.2. Síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ por combustión de solución.....	74
4.2.1. Difracción de rayos x en las muestras con sustitución de calcio.....	74
4.2.2. Análisis infrarrojo de las muestras.....	81
4.2.3. Análisis morfológico y elemental de los compuestos obtenidos.....	82
4.2.3.1. Análisis elemental de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	85
4.2.4. Propiedades magnéticas en $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	86
4.3. Recubrimiento de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con amino silano.....	94
4.3.1. Selección de técnicas para comprobar la presencia de recubrimiento en las muestras.....	94
4.3.2. Incremento del tamaño a causa del recubrimiento.....	95
4.3.3. Pérdida de magnetización a causa del recubrimiento.....	100
4.3.4. Análisis térmico de las partículas recubiertas.....	102

5. Conclusiones	106
5.1. Conclusiones con base a los objetivos propuestos	106
5.2. Recomendaciones de mejora y/o perspectivas	110
6. Referencias	112
7. Apéndices	117
Apéndice A.- Test de Hemólisis	118
Apéndice B.- Ensayo MTT	126
Apéndice C.- Inducción magnética	136

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1.1 Origen del momento magnético generado por a) la rotación del electrón y b) por el giro del electrón alrededor del núcleo [1].	2
Figura 1.2 Representación esquemática de las interacciones que originan la anisotropía magneto-cristalina de un material [2].	4
Figura 1.3 Representación gráfica de dos dominios separados por la pared de Bloch, dónde se observa la rotación de los momentos magnéticos [1].....	5
Figura 1.4 Proceso de la magnetización de un material por primera vez [1 y 2].	6
Figura 1.5 Curva de histéresis de un material donde se indica su proceso de magnetización. Modificado de [1].....	7
Figura 1.6 Esquema donde se representa el fenómeno de súper intercambio producido por el oxígeno y como se encuentran los momentos magnéticos de los átomos dentro de la estructura del óxido de manganeso. Modificado de [5].	9
Figura 1.7 Comportamiento de la magnetización de un material paramagnético [2].....	11
Figura 1.8 Curva de histéresis de un material ferromagnético [3].....	12
Figura 1.9 Curva de histéresis de un material superparamagnético, donde se obtiene una magnetización elevada y nula coercitividad.	13
Figura 1.10 Diagrama que ejemplifica el modelo de la estructura perovskita en el compuesto SrTiO_3 a) se ubica la distribución de átomos en la estructura y en b) se ejemplifica el octaedro formado por el titanio y el oxígeno. Modificado de [7].....	15
Figura 1.11 Diagrama de fases magnético de la serie de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ de acuerdo con el valor de x, donde se puede apreciar las diferentes transiciones entre un comportamiento ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM) [7].	17
Figura 1.12 Diferentes tipos de acoplamiento antiferromagnético presentes en la	

perovskita sustituida con estroncio [9].	18
Figura 1.13 Acoplamiento ferromagnético en los momentos magnéticos (del catión manganeso) de la perovskita [9].	19
Figura 1.14 Tendencia del comportamiento de la temperatura de Curie en perovskitas magnéticas donde se relaciona el rA y factor de tolerancia con dicha temperatura [9].	22
Figura 1.15 Diagrama esquemático que explica el tratamiento por hipertermia magnética. 1) es la aplicación de un fluido magnético en el tumor. 2) se aplica un campo magnético variable para producir calor en el tumor causando daño en él. Modificado y traducido de [20].	26
Figura 1. 16. Diagrama esquemático sobre la formación de amino silano sobre la superficie de una partícula por medio de la formación de dióxido de silicio.....	28
Figura 3.1 Diagrama esquemático de los pasos a seguir para sintetizar las perovskitas por la combustión de solución.	42
Figura 3.2 Diagrama de la metodología usada para el recubrimiento de las partículas.	46
Figura 3.3 Manera ideal de preparación de la muestra para medir su difractograma.	47
Figura 3.4 Base para el soporte de los porta muestras para realizar una medición de DTA.	49
Figura 3.5 Porta muestra del microscopio electrónico preparado con cinta de carbón soportando la muestra a analizar.	50
Figura 3.6 Accesorio ATR del espectrofotómetro infrarrojo con la muestra entre el disco y la punta.	51
Figura 3.7 Porta muestras utilizado para medir las propiedades magnéticas en el VMS.	52
Figura 4.1 Difractograma del compuesto con glicina obtenido en las máximas condiciones.	54
Figura 4.2 Difractogramas de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ con variaciones en la duración del tratamiento térmico a 800 °C.	55
Figura 4.3 Muestras obtenidas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ variando la relación de	

combustible (glicina) entre reactivos tratadas a 800 °C por 4 h después de la reacción.	56
Figura 4.4 Difractograma del compuesto con glicina obtenido en las máximas condiciones.	57
Figura 4.5 Difractogramas de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ con variaciones en la duración del tratamiento térmico a 800 °C.	58
Figura 4.6 Muestras obtenidas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ variando la relación de combustible (urea) entre reactivos tratadas a 800 °C por 4 h después de la reacción.	58
Figura 4.7 Análisis termo gravimétrico del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenido con urea sin tratamiento térmico realizado.	61
Figura 4.8 Patrón de difracción de rayos X de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenida con urea, el cual es comparado con el PDF 01-077-4031.	63
Figura 4.9 Patrón de difracción de rayos X de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenida con glicina, el cual es comparado con el PDF 01-077-4031 y el PDF 00-005-0418	
Figura 4.10 Espectros infrarrojos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ donde se identifican tres bandas de vibración.	65
Figura 4.11 Micrografía tomada de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenido usando urea y su espectro EDXS.	68
Figura 4.12 Micrografía tomada de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenido usando glicina y su espectro EDXS.	69
Figura 4.13 Curvas de histéresis magnética en el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenido usando urea a tres temperaturas diferentes (4.5, 300 y 380 K).	70
Figura 4.14 Curvas de histéresis magnética en el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenido usando glicina a tres temperaturas diferentes (4.5, 300 y 380 K).	70
Figura 4.15 Análisis de la magnetización en función de la temperatura por medio de sus curvas ZFC-FC del compuesto obtenido con urea.	72
Figura 4.16 Patrones de difracción de rayos X de las muestras propuestas usando las condiciones de síntesis previamente establecidas (C/P= 0.85).	76
Figura 4.17 Patrones de difracción de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_3$ obtenida a diferentes relaciones de combustible precursores, todas fueron tratadas a 800	

°C por 4 h.....	77
Figura 4.18 Muestras seleccionadas para el nuevo tratamiento térmico propuesto.....	79
Figura 4.19 Difractogramas correspondiente a los compuestos propuestos obtenidos a una relación C/P 1.1 sometido a un tratamiento térmico de 900 °C por 3 h.....	80
Figura 4.20 Espectro infrarrojo de los compuestos obtenidos mediante combustión.....	83
Figura 4.21 Micrografía SEM de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ con su distribución de tamaño.....	84
Figura 4.22 Micrografía SEM de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ con su distribución de tamaño.....	85
Figura 4.23 Micrografía SEM de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_3$ con su distribución de tamaño.....	85
Figura 4.24 Micrografía SEM de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ con su distribución de tamaño.....	86
Figura 4.25 Espectro EDS de los compuestos elaborados con composición $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	87
Figura 4.26 Curvas de histéresis del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ a 4.5, 300 y 380 K presentando tres comportamientos magnéticos.	89
Figura 4.27 Curvas de histéresis del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ a 4.5, 300 y 380 K presentando tres comportamientos magnéticos.	89
Figura 4.28 Curvas de histéresis del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_3$ a 4.5, 300 y 380 K presentando tres comportamientos magnéticos.	90
Figura 4.29 Curvas de histéresis del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ a 4.5, 300 y 380 K presentando tres comportamientos magnéticos.	90
Figura 4.30 Curvas Field Cooling (FC) de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ desde 4.5 hasta 380 K a un campo magnético constante de 100 Oe.....	91
Figura 4.31 Derivada de las curvas FC de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ para calcular la T_c	92
Figura 4.32 Micrografía TEM que obtuvieron Sosa y colaboradores de la	

magnetita recubierta con APTES [4.32].	97
Figura 4.33 Micrografía TEM del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ sin y con recubrimiento donde se aprecia el recubrimiento por AEPTMS.	98
Figura 4.34 Micrografía SEM y distribución de tamaños de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ recubierta con amino silano.	99
Figura 4.35 Micrografía SEM y distribución de tamaños de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ recubierta con amino silano.	99
Figura 4.36 Micrografía SEM y distribución de tamaños de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ recubierta con amino silano.	100
Figura 4.37 Micrografía SEM y distribución de tamaños de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_3$ recubierta con amino silano.	100
Figura 4.38 Micrografía SEM y distribución de tamaños de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ recubierta con amino silano.	101
Figura 4.39 Curvas de histéresis a 300 K de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) sin recubrimiento y con recubrimiento.	103
Figura 4.40 Termograma de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ recubierto comparado con un material sin recubrimiento.	105
Figura 4.41 Termogramas de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ recubiertos con amino silano.	106
Figura 4.42 Primera derivada de la curva TG de un compuesto recubierto con amino silano a partir de AEPTMS.	107
Figura A.1 Control negativo (izquierda) y control positivo (derecha) para el test de hemólisis después de incubar y centrifugar las muestras.	122
Figura A.2 Porcentaje de hemólisis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ a distintas concentraciones comparado con el control positivo y negativo. Con un nivel de significancia de 0.05 se encuentra una diferencia significativa en * comparado con el control negativo.	124
Figura A.3 Porcentaje de hemólisis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sin y con recubrimiento de amino silano a concentraciones de 0.8, 0.6 y 0.2 mg/mL. ANOVA de dos factores con nivel de significancia de 0.05, donde el factor uno (concentraciones) se encuentra una diferencia significativa para * comparado	

con el control negativo; para el factor 2 (tipo de partícula) se tiene que hay una diferencia significativa entre el compuesto recubierto y no recubierto.	125
Figura A.4 Porcentaje de hemólisis de la serie de compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) sin recubrimiento.	127
Figura A.5 Porcentaje de hemólisis de la serie de compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) con recubrimiento.	127
Figura B.1 Ensayo MTT del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ a distintas concentraciones. ANOVA de un factor (concentración) donde se encuentra una diferencia significativa para * comparado con el control negativo.	132
Figura B.2 Internalización aparente de las partículas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ en las células madre de borrego a distintas concentraciones, la flecha roja indica las células con partículas dentro.	133
Figura B.3 Porcentaje de viabilidad celular del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sin y con recubrimiento.	134
Figura B.4 Porcentaje de viabilidad celular del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ sin y con recubrimiento.	135
Figura B.5 Porcentaje de viabilidad celular del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ sin y con recubrimiento.	135
Figura B.6 Porcentaje de viabilidad celular del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_3$ sin y con recubrimiento.	136
Figura B.7 Porcentaje de viabilidad celular del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ sin y con recubrimiento.	136
Figura C.1 Suspensiones a evaluar dentro del solenoide del equipo de inducción magnética.	140
Figura C.2 Calentamiento del fluido magnético elaborado con $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ con un campo magnético de 188.68 Oe y una frecuencia de 353 kHz.	141
Figura C.3 Comportamiento de la temperatura de los fluidos magnéticos con $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) a una concentración de 10 mg/mL con un campo magnético de 188.68 Oe y una frecuencia de 353 kHz. La línea punteada indica la región terapéutica por hipertermia magnética.	142

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 3.1 Tabla de experimentos a realizar modificando los parámetros de relación combustible precursores y duración de tratamiento térmico. (*) son experimentos prioritarios.....	43
Tabla 3.2 Tabla de experimentos a realizar modificando los parámetros de relación combustible precursores y duración de tratamiento térmico. (*) son experimentos prioritarios.....	43
Tabla 4.1 Parámetros de red de los compuestos elaborados con distintas sustituciones de calcio y el tamaño de grano calculado por medio de la ecuación de Scherrer.	81
Tabla 4.2 Comparación de las propiedades magnéticas de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con valor de $x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09	93
Tabla 4.3 Comparación de los tamaños de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) sin recubrimiento y con recubrimiento de amino silano.....	102
Tabla 4.4 Comparación de la magnetización de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) sin recubrimiento y con recubrimiento de amino silano	104
Tabla 4.5 Porcentaje en masa perdida del recubrimiento aminosilano de las nanopartículas recubiertas.....	107

LISTA DE ABREVIACIONES

M _B	Magnetón de Bohr	°C	Grados Celsius
<i>q</i>	Carga del electrón	ADN	Ácido desoxirribonucleico
<i>h</i>	Constante de Planck	pH	Potencial de hidrógeno
m _e	Masa del electrón	Emu/g	Unidad de magnetización
A	Ampere	K	Kelvin
m ²	Metro cuadrado	MTT	Sal de tetrazolio
M _s	Magnetización de saturación	HeLa	Henrietta Lacks
M _R	Magnetización remanente	JCR	Journal Citation Reports
H _c	Campo Coercitivo	mL	Unidad de volumen
T _N	Temperatura de Néel	h	Hora (unidad de tiempo)
3 <i>d</i>	Capa de electrones	C/P	Combustible/Precursores
<i>f</i>	Capa de electrones	M	Mol (Unidad de concentración)
nm	Nanómetro	DRX	Difracción de rayos X
ABX ₃	Formula de una perovskita	°/s	Velocidad angular
τ	Factor de tolerancia	TGA	Análisis Termogravimétrico
r _A	Radio del sitio A en perovskita	DTA	Análisis Térmico Diferencial
r _B	Radio del sitio B en perovskita	T _s	Temperatura de la muestra
r _O	Radio del oxígeno en perovskita	T _r	Temperatura de referencia
Ln	Elemento lantánido	°C/min	Velocidad de calentamiento
M	Elemento metal de transición	SEM	Microscopio Electrónico de Barrido
AFM	Antiferromagnético	cm ⁻¹	Reciproco de longitud de onda
FM	Ferromagnético	ATR	Reflectancia Total Atenuada
GKA	Goodenough-Kanamori-Anderson	FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

T _C	Temperatura de Curie	VSM	Magnetometría de Muestra Vibrante
SCS	Solution combustion synthesis	emu	Momento magnético
Am ²	Unidad de campo magnético	μg	Unidad de masa
PDF	Powder Diffraction File	kJ/mol	Unidad de energía
u.a.	Unidades arbitrarias	Å	Angstrom
Å ³	Angstrom cúbico	θ	Ángulo de Bragg
K _α	Energía de ionización de la capa K	cos	Coseno de un ángulo
K	Factor de forma	T	Ecuación de Scherrer
FWHM	Anchura a media altura de una señal	EDXS	Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X
M	Energía de ionización de la capa M	L _α	Energía de ionización de la capa L
keV	Energía del electrón	ZFC	Zero Field Cooling
FC	Fiel Cooling	NADP	Nicotinamida Adenina Dinucleótido Fosfato
T _B	Temperatura de bloqueo	FS	Fase secundaria
FD	Fase deseada	\bar{X}	promedio
σ	Desviación estándar	Oe	Oersted (campo magnético)
APTES	Aminopropil trietoxisilano	TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión
AEPTMS	Aminoetilamino trimetoxisilano	kV	voltaje
ASTM	American Society for Testing and Materials	ISO	International Organization for Standardization
mg/mL	Unidad de concentración	kHz	Unidad de frecuencia
RPM	Revoluciones por minuto		

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Propiedades magnéticas

1.1.1 Momento magnético

Los electrones en un átomo giran de manera planetaria, es decir, el electrón gira sobre su propio eje y a la vez, gira alrededor del núcleo del átomo, estos movimientos forman dipolos magnéticos en los átomos del material [1].

Cuando un electrón está girando se presenta un momento magnético asociado a dicho movimiento. El movimiento rotacional y traslacional del electrón alrededor del núcleo (figura 1.1) crean momentos magnéticos diferentes [2], ambos momentos atribuyen al comportamiento magnético del material, de esta manera

podemos considerar a los electrones como pequeños imanes, los cuales originan el ordenamiento magnético del material.

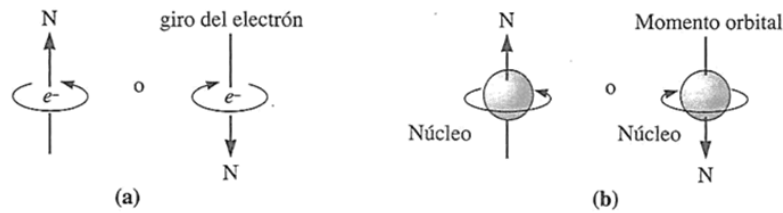


Figura 1.1 Origen del momento magnético generado por a) la rotación del electrón y b) por el giro del electrón alrededor del núcleo [1].

El magnetón de Bohr define el momento magnético producido por el giro de un electrón, esta constante está dada por la ecuación 1. Dónde: q es la carga del electrón, h es la constante de Planck y m_e es la masa del electrón.

$$M_B = \frac{qh}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \quad (1)$$

Existen dos efectos que hacen que los materiales sean magnéticos o no. El primer efecto es el momento magnético de los átomos. De acuerdo con el Principio de Exclusión de Pauli, dos electrones en el mismo estado de energía no pueden tener el mismo sentido de giro [1], es decir que los momentos magnéticos producidos por el giro del electrón en un mismo orbital no puede ser el mismo por lo que estos deben de ir en sentidos opuestos. El segundo es la interacción que hay entre los momentos magnéticos y la red cristalina del material conocida como anisotropía magneto-cristalina.

1.1.2 Anisotropía magneto-cristalina

Cuando una propiedad de un material está en función de la dirección, se dice que esa propiedad exhibe anisotropía [3], por ejemplo, el vector de magnetización en un material cristalino no es isotrópico, por lo que la energía total del material depende en la orientación de la magnetización [3], es decir, es la orientación de la magnetización que tiende a dirigirse a una dirección en particular, a esta propiedad se le llama anisotropía magneto cristalina. El concepto de la anisotropía magneto cristalina es considerable en el punto de interés práctico, ya que este concepto es explotado en el diseño en muchos materiales magnéticos de importancia comercial [3].

El origen físico de la anisotropía magnética es complejo, pero se puede describir este fenómeno de la siguiente manera; la anisotropía magnética resulta por interacciones espín-órbita. Cuando se aplica un campo magnético al material, el espín es desviado hacia un eje de fácil magnetización (dado por la red cristalina) y por causas de la interacción espín-órbita ambos son desviados hacia esa dirección [3], sin embargo, la interacción órbita-red es más fuerte que la interacción espín-órbita, por lo que se requerirá más energía para mover estas interacciones [2 y 3], la energía requerida varía de algunas centenas de oersted hasta algunas decenas de kiloamperes por metro (800 oersted aproximadamente). Hay otra interacción producida por las nubes de electrones en los orbitales y los átomos en la red, pero esta interacción es la más débil en comparación con las otras interacciones.

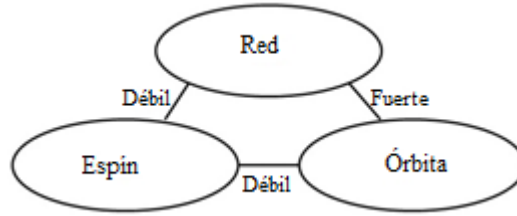


Figura 1.2 Representación esquemática de las interacciones que originan la anisotropía magneto-cristalina de un material [2].

La forma de la curva de magnetización contra campo o de histéresis es fuertemente afectada por la anisotropía del material, algunos factores que afectan la anisotropía son; las cristalinidad del material, es decir, si un material es amorfo, su anisotropía será poca. La temperatura afecta en la anisotropía, si el material se eleva hasta cierta temperatura (temperatura de Curie), el material responderá de manera diferente al campo aplicado; entre otros factores están la forma de la estructura, tamaño del material y el material [2]

1.1.3 Dominio magnético

Los materiales cristalinos presentan un gran ordenamiento en su estructura atómica, por lo que los materiales magnéticos presentan una elevada anisotropía magneto cristalina, estos materiales pueden presentar una distribución poli o mono cristalina según el tamaño del material y la anisotropía del mismo. Los dominios son regiones dentro del material donde todos los dipolos magnéticos están alineados en cierta dirección, por ejemplo, si tenemos un material que jamás ha sido expuesto a un campo magnético, este presentara los dominios individuales tienen orientaciones al azar [1].

Los dominios ocurren debido a una energía de intercambio producido por las interacciones de los orbitales con los dipolos aledaños, la energía de intercambio provee una enorme fuerza que mantiene dichos dipolos en una alineación paralela. Otras contribuciones que generan y mantienen esa energía magnética son la energía magneto estática, el cual es el factor principal para la formación de dominios; estas dos últimas tienen una influencia en la forma y el tamaño del dominio, los cuales son la energía magneto cristalina y la magnetostricción [5]. La pared de dominio es una interface entre regiones donde la magnetización espontanea de un material presenta diferentes direcciones, dentro del muro la magnetización debe de cambiar de dirección, de una dirección cristalográfica a otra (figura 1.3) [2].

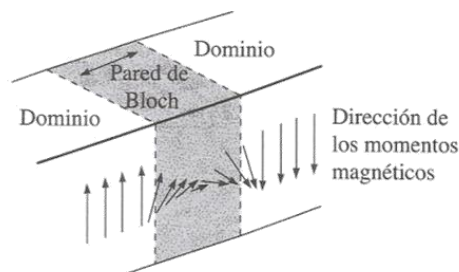


Figura 1.3 Representación gráfica de dos dominios separados por la pared de Bloch, dónde se observa la rotación de los momentos magnéticos [1].

1.1.4 Curvas de histéresis

Las curvas de histéresis nos dan información acerca de la dinámica de magnetización de un material, y nos sirven para identificar de manera rápida su comportamiento cuando se somete a una variación de campo magnético, es decir el tipo de material magnético según el ordenamiento de sus dipolos.

Cuando se impone un campo magnético a un material, los dominios que están alineados en relación con el campo aplicado, estos crecen a expensas de los dominios no alineados, para que esto suceda las paredes de domino o “Bloch” deben tener un movimiento, el campo aplicado le otorgará la fuerza para que estas paredes puedan moverse [1].

En un inicio los dominios crecen con dificultad y se requiere de un incremento en el campo magnético (H) para iniciar con el proceso de magnetización o inducción magnética (B). Los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos tienen una magnetización no lineal, es decir conforme aumenta la intensidad de campo, los dominios con orientación favorable crecen con mayor facilidad y al mismo tiempo se incrementa la permeabilidad; al mismo tiempo de este proceso los dominios con orientación desfavorable desaparecen, ya que rotan completamente al sentido del campo y produce una magnetización de saturación (M_s) [1]. En la siguiente imagen (figura 1.4) se explica cómo es el proceso de magnetización cuando se les aplica campo por primera vez.

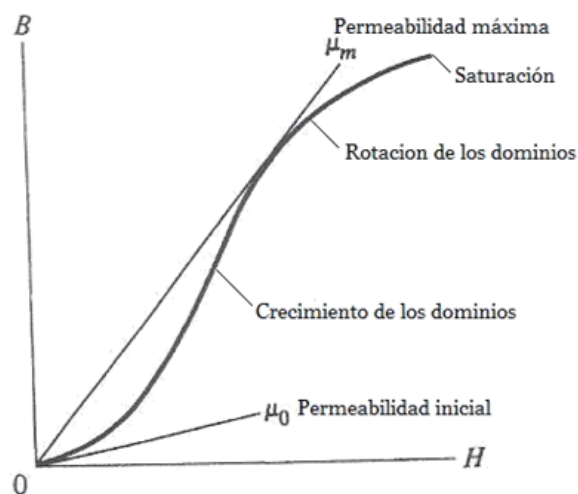


Figura 1.4 Proceso de la magnetización de un material por primera vez [1 y 2].

Al magnetizar un material por dos sentidos, ambos opuestos, se producen unas

curvas, dependiendo del sentido del campo magnético el material tendrá diferentes valores de magnetización.

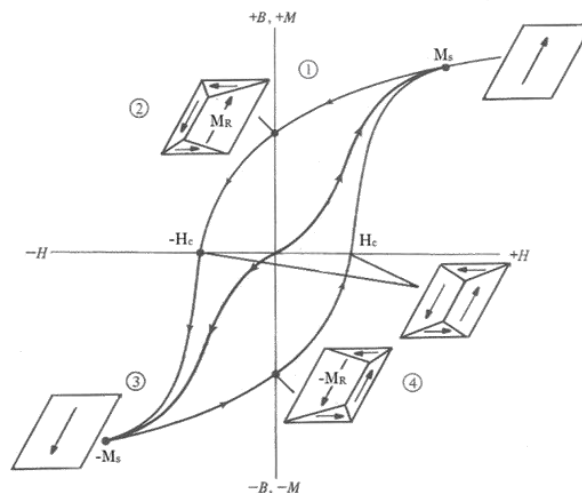


Figura 1.5 Curva de histéresis de un material donde se indica su proceso de magnetización.

Modificado de [1].

Cuando se retira el campo magnético después de haber magnetizado por primera vez un material (figura 1.5), las paredes de los dominios ofrecen una resistencia a la formación de otros dominios y como resultado gran parte de los dominios quedan orientados cerca de la dirección del campo original esto presenta una magnetización residual, que es conocida como magnetización remanente o remanencia (M_r) [1].

Si ahora invertimos el sentido del campo magnético, los dominios empezarán a crecer en ese sentido, por lo que se requerirá de un campo coercitivo (H_c), el cual es el campo magnético que se necesita para llevar la magnetización total del material a cero. Con incrementos en la intensidad del campo magnético, los dominios finalmente se alinearán y crecerán hasta la saturación en la dirección opuesta; y así el proceso se repite si volvemos a invertir el campo a la dirección original [1].

1.1.5 Clasificación de los materiales magnéticos

Todos los materiales responden a campos magnéticos. Cuando se le aplica un campo a material se observan varios tipos de comportamientos en estos [1], es decir que cuando estos momentos magnéticos son estimulados por un campo tienden a acoplarse unos con otros dentro del material, pueden acomodarse de manera paralela, antiparalela, unos de manera paralela y otros no. Estos acoplamientos nos ayudan a clasificar los materiales magnéticos [3].

Una manera de clasificar rápidamente a los materiales es en dos grupos, los materiales magnéticos duros y blandos; los materiales magnéticos duros son aquellos que presentan un enorme campo coercitivo, es decir que los dominios aún permanecen alineados cuando se remueve el campo externo; en los materiales magnéticos suaves son aquellos que presentan una remanencia muy poca debida a que tienen un pequeño campo coercitivo mucho menor al de los materiales magnéticos duros, también entran los materiales que presenta una pérdida de magnetización a causa de la agitación térmica [1].

Algunas características importantes de los materiales magnéticos suaves son: magnetización de alta saturación, alta permeabilidad, minúsculo campo coercitivo, mínima remanencia, ciclo de histéresis pequeño, respuesta rápida a campos magnéticos de alta frecuencia y una elevada resistividad eléctrica [1].

Las características de los materiales magnéticos duros son: elevada remanencia con dominios estables, alta permeabilidad, alto campo coercitivo, gran ciclo de histéresis [1]. A continuación, se explican los comportamientos magnéticos que se analizarán en este proyecto.

1.1.5.1 Antiferromagnetismo

En algunos materiales formados por óxidos metálicos tales como el óxido de manganeso, y el óxido de níquel; otros metales pueden presentar este comportamiento como el cromo, cobalto, hierro, etc. Estos materiales presentan sus momentos magnéticos de tal manera que presentan sus dipolos se alinean oponiéndose unos a los otros aun cuando el campo aplicado es muy elevado. [1]. Louis Néel dio explicación al fenómeno del antiferromagnetismo, se dice que estos materiales contienen dos subredes interpenetradas de iones magnéticos más causa del fenómeno de súper intercambio producido por los orbitales p del oxígeno, otorga que los momentos magnéticos se encuentran alineados anti paralelamente, dando como resultado a estos materiales que no tienen magnetización espontanea [5], en la siguiente imagen se muestra una estructura de un material antiferromagnético y su interacción con el oxígeno (figura 1.6).

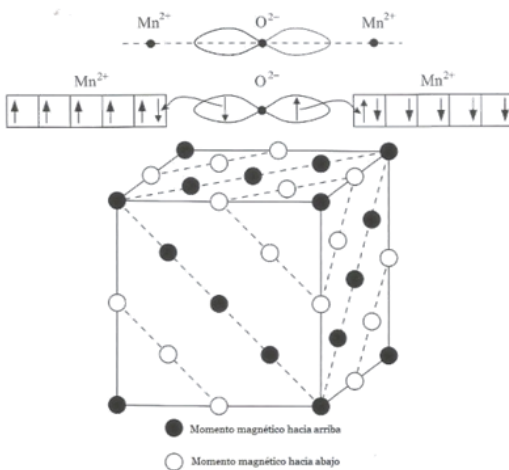


Figura1.6 Esquema donde se representa el fenómeno de súper intercambio producido por el oxígeno y como se encuentran los momentos magnéticos de los átomos dentro de la estructura del óxido de manganeso. Modificado de [5].

La manera en los cambios de susceptibilidad en los materiales

antiferromagnéticos está estrechamente ligada a la temperatura, conforme la temperatura baja, la susceptibilidad incrementa hasta un punto máximo de temperatura conocida como temperatura de Néel (T_N) por lo que este material presenta dos comportamientos magnéticos; arriba de la temperatura de Néel estos materiales tienen un comportamiento paramagnético y por debajo de la temperatura de Néel tiene su comportamiento antiferromagnético [2].

1.1.5.2 Paramagnetismo

Las mediciones que hicieron Curie y Weiss en materiales paramagnéticos y sus descubrimientos estuvieron 10 años sin una explicación teórica, así fue hasta que Lanvegevin en 1905 tomo ese problema y propuso la teoría acerca del paramagnetismo [2].

Lanvegevin asumió que un material paramagnético tiene sus átomos, iones o moléculas. Cada uno de estos átomos tiene el mismo momento magnético, en la ausencia de un campo magnético estos momentos magnéticos están orientados de una manera aleatoria y se cancelan unos con otros, por lo que la magnetización del material es cero algunos materiales que presentan este fenómeno es el aluminio y titanio. Cuando se les aplica un campo a estos materiales, hay una tendencia en que los momentos empiezan a alinearse en sentido al campo, esta tendencia no es tan fuerte como los ferromagnéticos, ya que, según la intensidad de campo, será la cantidad de dipolos alineados a este. Para poder magnetizar un material paramagnético se necesita grandes cantidades de campo [2].

Cuando se le remueve el campo a este material por causa de la agitación térmica se rompe el ordenamiento en este material y los momentos vuelven a estar orientados de una manera aleatoria, el efecto que tiene este material al subir la temperatura es que incrementa esta agitación haciendo que el ordenamiento siga siendo aún más aleatorio y en consecuente se reducirá la susceptibilidad del material [2]. En seguida se muestra una recta que muestra la magnetización de un material paramagnético (figura 1.7).

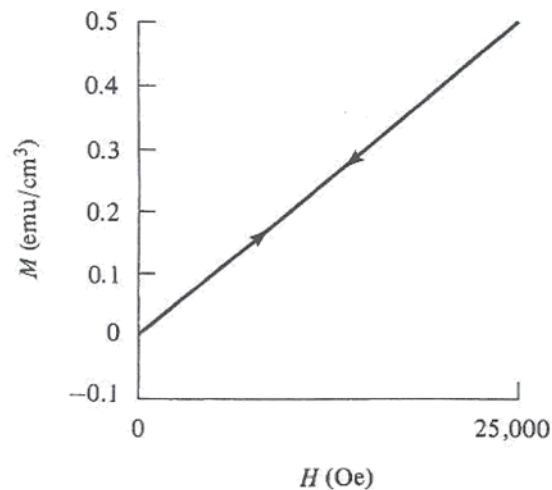


Figura 1.7 Comportamiento de la magnetización de un material paramagnético [2].

1.1.5.3 Ferromagnetismo

En este tipo de materiales tienen momentos magnéticos permanentes en los átomos que lo constituyen, estos dipolos se alinean fácilmente con un campo magnético externo, algunos de estos ejemplos son el hierro, cobalto y níquel, estos materiales pueden retener gran parte de su magnetización después de que es removido el campo externo [1].

La causa de este comportamiento es que estos materiales no tienen los niveles

energéticos totalmente ocupados en la capa $3d$ y f como el hierro, cobalto, níquel y gadolinio; entonces lo que pasa es que los dipolos no apareados se alinean con facilidad al campo, y con la interacción intercambio o al refuerzo mutuo pueden llegar a generar una magnetización [1].

Estos materiales sufren una transición magnética por encima de cierta temperatura, la temperatura de Curie es el punto donde estos materiales se comportan como si fuesen paramagnéticos, este fenómeno se conoce como la ley de Curie-Weiss [1]. A continuación, se muestra una curva de histéresis de un material ferromagnético (figura 1.8).

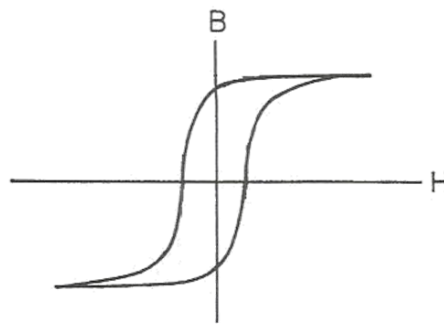


Figura 1.8 Curva de histéresis de un material ferromagnético [3].

1.1.5.4 Superparamagnetismo

Cuando se logra reducir el tamaño de un material ferromagnético o ferrimagnético por debajo de cierto tamaño crítico, estos materiales obtienen un comportamiento magnético diferente al que presentan en tamaños mayores. Cuando tenemos un conjunto de partículas con un tamaño menor a 40 nm, estas presentan un comportamiento superparamagnético, es decir que tienen un momento magnético neto de cero cuando no están sometidos a un campo magnético [1].

Cuando tenemos partículas de ese tamaño, estas son tan pequeñas que cada

partícula presenta un solo dominio magnético por lo que su energía de anisotropía llega a ser comparable con la energía de agitación térmica, debido a esto surge una oscilación en los dipolos haciendo que el material tenga una magnetización neta de cero sin presencia de campo y estas sean magnetizadas nuevamente al aplicarles un campo magnético [1].

El fenómeno interesante que tienen estas partículas es que cuando son sometidas a un campo magnético no se comportan como un material paramagnético, sino que estas vuelven a recuperar el orden en sus dominios así obteniendo nuevamente esa alta permeabilidad en ellos, lo que les otorga una elevada capacidad de ser magnetizados y además de presentar un campo coercitivo mínimo o despreciable [1]. A continuación, se muestra una representación gráfica de las curvas de histéresis de un material superparamagnético (figura 1.9).

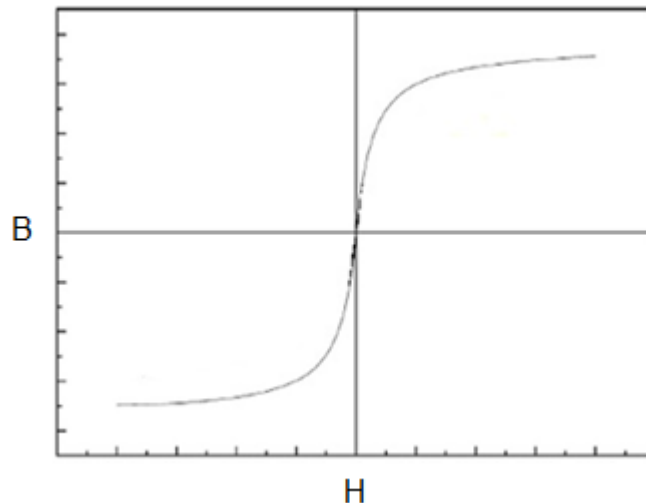


Figura 1.9 Curva de histéresis de un material superparamagnético, donde se obtiene una magnetización elevada y nula coercitividad.

1.2 Perovskitas magnéticas

1.2.1 Estructura perovskita

Un óxido mixto por definición tiene más de un elemento metálico en su red cristalina. Cuando se habla de óxidos mixtos comúnmente se entiende por espinelas (MgAl_2O_4) o perovskitas (CaTiO_3). La familia de las perovskitas tiene como fórmula general ABX_3 , de acuerdo con la fórmula A y B representan cationes de distintos elementos y por último X es un anión, el cual puede ser un oxido, un sulfuro, hidruro o haluro. En la actualidad gran cantidad de compuestos adoptan este tipo de estructura debido a la gran variedad de elementos que forman la red cristalina del material [6-8].

Los óxidos que presentan estructura tipo perovskita tienen como fórmula ABO_3 , dentro de esta estructura se pueden encontrar varios cationes de diferente elemento con distinto estado de oxidación, por ejemplo, los cationes A y B pueden tener una combinación de estados de oxidación 1-5, 2-4, 3-3 respectivamente o alguna otra combinación más compleja. La estructura de la perovskita es una cubica centrada en las caras, dónde los cationes A se encuentran formando las esquinas del cubo con un número de coordinación de 12, los cationes B se

encuentran en el centro de un octaedro formado por los oxígenos en la cara de cada cubo, este catión tendrá un número de coordinación de 6. En la figura 1.10 se muestra la estructura cubica de la perovskita SrTiO_3 [7 y 8].

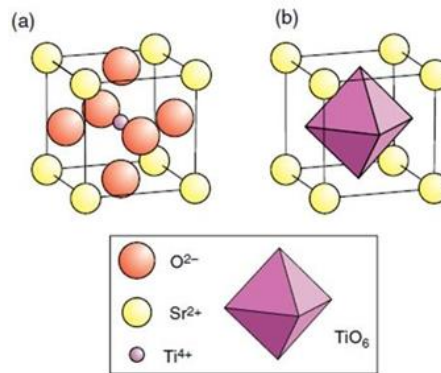


Figura 1.10 Diagrama que ejemplifica el modelo de la estructura perovskita en el compuesto SrTiO_3 a) se ubica la distribución de átomos en la estructura y en b) se ejemplifica el octaedro formado por el titanio y el oxígeno. Modificado de [7].

La estabilidad de la estructura cristalina en una estructura perovskita está determinado por el factor de tolerancia de Goldschmidt, la cual está determinada por $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$ dónde: r_A , r_B son el promedio de los radios iónicos del elemento A y B respectivamente y r_O es el radio promedio del radio del anión oxígeno. Cualquier desviación en el valor del factor de tolerancia (cuando $t < 1$) promueve distorsiones estructurales, estos cambios suceden desde una estructura cubica ($t = 1$) a tetragonal, romboédrica u ortorrómbica, estos cambios estructurales solo pueden ser estables manteniendo así la estructura perovskita dentro del rango de $0.75 < t < 1.00$ del factor de tolerancia [8 y 9].

1.2.2 Propiedades magnéticas en la perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Las perovskitas que presentan propiedades magnéticas se debe a que en la estructura están incorporados cationes de metales de transición y lantánidos, esto se debe a la incorporación de cationes paramagnéticos dentro de la estructura, Los momentos magnéticos presentes en la estructura, están fuertemente influenciadas por la geometría del cristal. La geometría del sitio cristalográfico ocupado por esos cationes es importante ya que esos sitios gobiernan la posición de los niveles energéticos de los orbitales d o f del catión, esto resulta en interacciones entre cristal y el campo resultando en la anisotropía magnetocristalina [7 y 8].

Las perovskitas constituyen uno de los materiales sólidos más interesantes, ya que estos muestran una amplia variedad de fenómenos y propiedades físicas. Se han desarrollado extensivas investigaciones en perovskitas del tipo ABO_3 con la formula general $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ donde $\text{Ln} =$ es un lantánido, $\text{A} =$ es un alcalinotérreo o bismuto y $\text{M} =$ es un metal de transición). Este tipo de óxidos mixtos presentan mejoras en las propiedades magnéticas y eléctricas de los mismos, tales como la modificación de la temperatura de Curie, donde surge la transición entre un comportamiento ferromagnético a paramagnético, además se encuentra la modificación entre el comportamiento eléctrico de estos óxidos conocida como transición entre un comportamiento aislante-metálico [9].

Como se sabe la perovskita de LaMnO_3 es un material aislante a cualquier rango de temperatura y a su vez este compuesto presenta un ordenamiento antiferromagnético a bajas temperaturas. La naturaleza aislante de este

compuesto y su interacción magnética está fuertemente relacionada con su estructura. Cuando esta estructura es dopada (sustituida con otros elementos) elementos que presenten huecos, es decir se sustituye el catión lantano por un catión alcalinotérreo como bario, estroncio o calcio con la siguiente estequiometría $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{A}^{2+}_x\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}_3$ esto provoca que el manganeso obtenga dos estados de oxidación (Mn^{3+} y Mn^{4+}), la proporción en la cantidad de Mn^{4+} será proporcional a la cantidad de cationes divalentes presentes en la estructura.

Al realizar este dopaje el material presenta un comportamiento ferromagnético con una temperatura de Curie bien definida y también presenta un comportamiento metálico por debajo de la temperatura de Curie, en la figura 1.11 se observa un diagrama de fases magnético y eléctrico de la serie de compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [8 Y 9].

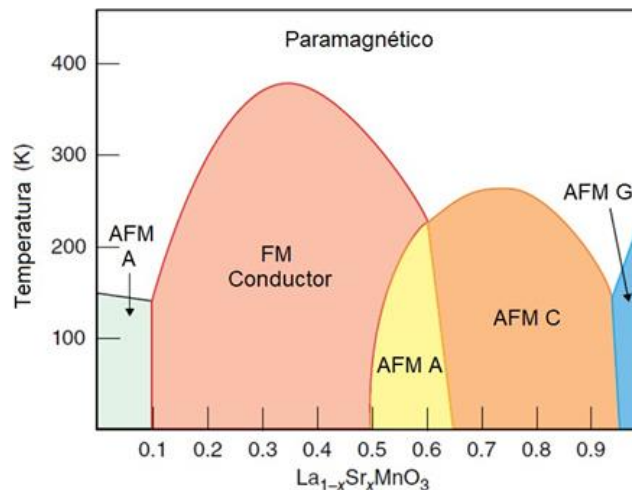


Figura 1.11 Diagrama de fases magnético de la serie de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ de acuerdo con el valor de x , donde se puede apreciar las diferentes transiciones entre un comportamiento ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM) [7].

En el diagrama de fases anterior podemos observar las transiciones que sufre la perovskita de LaMnO_3 según la sustitución de lantano por estroncio, como se

explicó anteriormente esta perovskita tiene un ordenamiento en sus momentos magnéticos en sentido contrario. Según el grado de sustitución se puede obtener diferentes tipos de ordenamiento antiferromagnético (AFM) de acorde con el grado de deformación provocado por la sustitución, esto provoca que los momentos magnéticos se orienten en diferentes planos, conservando la propiedad antiferromagnética y en cuanto sus propiedades eléctricas esta serie de compuestos que presentan antiferromagnetismo tendrán un comportamiento aislante. En la siguiente figura (1.12) se puede observar las distintas configuraciones del acoplamiento antiferromagnético en las perovskita sustituida con estroncio.

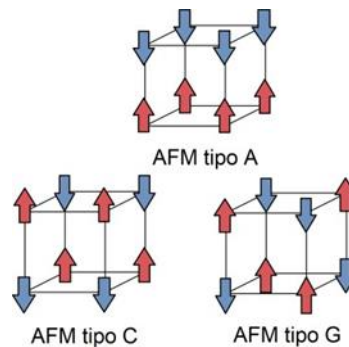


Figura 1.12 Diferentes tipos de acoplamiento antiferromagnético presentes en la perovskita sustituida con estroncio [9].

Lo importante en este compuesto es que si sustituimos la ecuación química de la perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con valores de $x = 0.1 - 0.5$ es posible cambiar el acoplamiento antiferromagnético de la perovskita a un comportamiento ferromagnético donde todos los dipolos magnéticos están acoplados a hacia una misma dirección como se esquematiza en la figura 1.13. este acoplamiento en los espines provoca que la perovskita, además de tener un comportamiento

ferromagnético, tenga un comportamiento como conductor eléctrico.

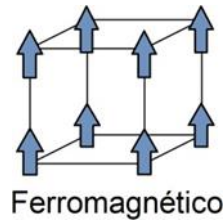


Figura 1.13 Acoplamiento ferromagnético en los momentos magnéticos (del catión manganeso) de la perovskita [9].

1.2.3 Comportamiento ferromagnético y conductor en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1-0.5$)

El cambio en las propiedades que las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ presentan debido a dos interacciones que ocurren al realizar el dopaje con un elemento alcalinotérreo, como se explicó anteriormente en valores entre 0.1 y 0.5 esta estructura sufre dos transiciones, de un ordenamiento antiferromagnético a ferromagnético y de un comportamiento aislante a metálico (o conductor). Estas dos transiciones se pueden explicar por medio de dos interacciones el mecanismo de doble intercambio y el mecanismo de superintercambio, estos ocurren cuando el lantano es sustituido provocando deformaciones estructurales y el manganeso obtiene dos estados de oxidación [9].

El comportamiento metálico en las manganitas es explicado por el modelo de doble intercambio Zener, este involucra el brinco de un electrón desde el ion Mn^{+3} a un ion Mn^{+4} usando como intermediario el ion O^{2-} , es decir el catión Mn^{+3} transfiere un electrón al O^{2-} y este anión transfiere ese electrón al catión Mn^{+4} .

La energía de intercambio en este sistema es mínima si los espines de los

orbitales d de los cationes Mn^{+3} y Mn^{+4} es paralelo. La alineación de los espines de los orbitales incompletos de la capa d del Mn y la transferencia de electrones que surge de esas condiciones conlleva a un incremento en la conductividad eléctrica del mismo, sin embargo, para que este fenómeno esté presente en el material se requiere un ordenamiento ferromagnético en el material [9].

El fenómeno del superintercambio explica cómo las interacciones de los momentos magnéticos entre los cationes del material debido a las interacciones orbitales con la estructura para obtener un ordenamiento magnético en estos momentos magnéticos, en este caso se puede obtener dos ordenamientos magnéticos en las perovskitas (antiferromagnético y ferromagnético) esto dependerá del ángulo en las interacciones presentes de los orbitales de los cationes [7 y 9].

En el fenómeno del superintercambio existen las reglas GKA llamadas así por los autores quienes las postularon (Goodenough-Kanamori-Anderson), este mecanismo relaciona el apareamiento magnético entre dos cationes a su grado de superposición entre los orbitales relevantes en los cationes (Mn^{3+} y Mn^{4+}) y aquellos con el anión intermediario (O^{2-}) en este tipo de interacción no ocurre un intercambio de electrones, se dice que el intercambio es virtual. Para el superintercambio solo existen dos posibilidades de obtener un orden magnético, donde las interacciones solo están restringidas a interacciones catión-anión-catión, cuando se tiene una interacción a 180° se tiene una interacción $d^{\beta}-O-d^{\beta}$ el ordenamiento que obtendrá el material es antiferromagnético; en cambio cuando se producen deformaciones estructurales al añadir un catión de un elemento alcalino terreo el metal de transición obtendrá dos estados de oxidación

diferentes, además se provoca una modificación en el ángulo de interacción, cuando el ángulo anteriormente mencionado tiene a ser de 90° la interacción e_{el} sistema $d^{\beta}\text{-O-}d^{\alpha}$ produce un ordenamiento ferromagnético en los momentos magnéticos de la estructura [7 y 9].

1.2.4 Relación del radio del sitio A con el ferromagnetismo en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1-0.5$)

En las perovskitas de manganeso se encuentra que sus propiedades físicas tales como el magnetismo y la conductividad térmica están gobernadas directamente por el radio promedio del sitio A (r_A) el cual está relacionado en el factor de tolerancia, como se mencionó antes este valor afecta en la distorsión de las interacciones de los enlaces metal-oxígeno-metal ($d^{\beta}\text{-O-}d^{\alpha}$) del octaedro central de la estructura MnO_6 debido a la inclinación del mismo, produciendo así cambios en sus propiedades mencionadas anteriormente [9].

Un efecto de mayor interés para este tipo de material magnético es que se ha encontrado que al modificar el radio de sitio A (r_A) tiene un efecto en la temperatura de transición de un comportamiento ferromagnético a paramagnético conocido como temperatura de Curie, por lo que resulta este material interesante para varias aplicaciones donde es necesario el control de la temperatura de Curie en materiales magnéticos, en la figura 1.14 se muestra un esquema del comportamiento en la temperatura de Curie según el radio del sitio A involucrado en las perovskitas de manganeso [9].

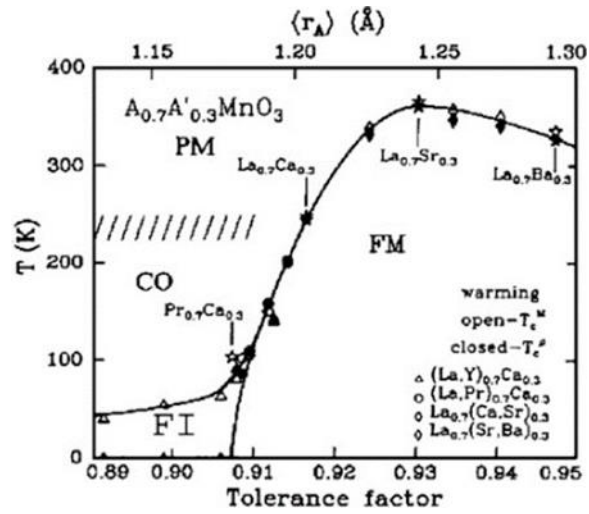


Figura 1.14 Tendencia del comportamiento de la temperatura de Curie en perovskitas magnéticas donde se relaciona el r_A y factor de tolerancia con dicha temperatura [9].

1.3 Hipertermia magnética

1.3.1 Aplicación biomédica de las nanopartículas magnéticas

La nanotecnología tiene un inmenso potencial en diversas áreas de la medicina, la nanomedicina o biomedicina es una rama que emerge de la nanotecnología, la cual consiste en el conocimiento molecular de las células y las propiedades de diversos materiales que pueden ser aprovechadas para el tratamiento o diagnóstico de alguna enfermedad. El objetivo de la nanomedicina es la aplicación de la nanotecnología para desarrollar medios de contraste para imágenes médicas, liberación de fármacos, hipertermia magnética, terapia génica, biomarcadores y biosensores [10, 11].

Las nanopartículas magnéticas tienen un rol muy importante en la biomedicina, ya que éstas presentan propiedades muy interesantes para la nanomedicina, el comportamiento superparamagnético, baja temperatura de Curie (T_c), elevada susceptibilidad magnética, biocompatibilidad y baja toxicidad, son las propiedades que permiten a los materiales magnéticos presentar un gran potencial de éxito, estos materiales actualmente se usan como medios de contraste en imágenes por resonancia magnética, acarreadores de fármacos

guiados magnéticamente, también pueden producir calor para aplicarse en hipertermia [12, 13].

1.3.2 Efecto de la temperatura causada por hipertermia en células

En oncología, el término hipertermia se refiere a la modalidad terapéutica en la que a una región del cuerpo se somete a temperaturas por encima de 40 °C, la hipertermia es la terapia más antigua para tratar el cáncer, en la cual se suministraban toxinas bacterianas a los pacientes para inducir el calentamiento de cuerpo hasta ese rango de temperatura [12, 13].

Este tratamiento también se puede lograr usando un campo magnético alterno y una suspensión de nanopartículas magnéticas en un medio líquido (conocido como fluido magnético) llamándose así hipertermia magnética, este fenómeno sucede cuando a un material magnético se le aplica un campo magnético de alta frecuencia por un periodo de tiempo, estos materiales transforman la energía que obtienen por su magnetización y disipan esa energía en forma de calor por medio de sus mecanismos de relajación de Néel y Brown (ecuación 2 y 3) o por pérdidas de histéresis [14, 15].

$$\tau_N = e^{\frac{K_a V}{k_B T}} \quad (2) \quad \tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (3)$$

Las ecuaciones que describen la relajación de Néel (ecuación 2) y de Brown (ecuación 3) contemplan los siguientes parámetros: K_a es la constante de anisotropía magnética, V es el volumen de la partícula, V_H es el volumen hidrodinámico de la partícula suspendido en un fluido, η es la viscosidad del

fluido, k_B es la constante Boltzmann y T es la temperatura en kelvin [14, 15].

La ecuación de Rosensweig (ecuación 4) describe la energía convertida en calor en términos de potencia donde: P es la potencia generada, μ_0 es la permeabilidad al vacío, χ_0 es la susceptibilidad magnética de las partículas, H es el campo magnético aplicado, f es la frecuencia del campo magnético y τ es el tiempo de relajación de las partículas considerando la relajación de Néel y de Brown en el fluido ($\tau = \tau_N + \tau_B$) [14, 15].

$$P = \pi \mu_0 \chi_0 H^2 f \frac{2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2} \quad (4)$$

El calor generado debe estar entre 40 °C y 45 °C para provocar un daño en las células neoplásicas, el rango de temperatura en la cual se produce el mayor daño a las células cancerígenas sin causar daño a las células sanas esta de 42.5 °C – 43 °C, a partir de esa temperatura (44 °C ~ 45 °C) se pierde la selectividad en el tratamiento. Existe otro fenómeno producido por el calentamiento de los materiales magnéticos, se conoce como ablación térmica, esta ocurre a temperaturas superiores a 50 °C, donde se causa la destrucción del tejido por necrosis directa o carbonización [12, 16, 17].

El objetivo en el tratamiento por hipertermia magnética es causar daño a las células cancerosas sin afectar a las saludables a una temperatura de 42 °C aproximadamente [17]. A esa temperatura las células neoplásicas sufren alteraciones en varios procesos celulares, como la inactivación de procesos intra y extracelulares reguladas por proteínas o enzimas, otro proceso es la inestabilidad del medio en que se encuentran las células causado al desactivar las enzimas reguladoras del metabolismo aeróbico de las células, además se

encuentra reducido el flujo sanguíneo por la presencia del tumor, todo esto provoca que las células estén en un medio ácido, hipóxico y con baja disponibilidad de nutrientes, por lo que provocan la apoptosis de las células neoplásicas [10, 16, 17].

Cuando se habla de hipertermia magnética, se hace referencia al uso de nanopartículas de óxidos de hierro, estos son muy conocidos y empleados en dicho tratamiento, ya que estos materiales presentan propiedades magnéticas favorables, una baja toxicidad y capacidad para ser funcionalizadas, sin embargo, tienen una elevada temperatura de Curie (Fe_3O_4 $T_C = 585^\circ\text{C}$) por lo que su calentamiento no es controlado. Actualmente se están empleando materiales con temperaturas de Curie cercanas al rango terapéutico para ofrecer un tratamiento llamado hipertermia auto-regulada. Se han empleado diferentes tipos de materiales para este tratamiento, tales como aleaciones de Ni-Cu, Ni-Pd, Co-Pd, algunas ferritas compuestas con Ni, Mn, Cu, Zn o Gd, además se encuentran las perovskitas de manganeso, entre otros materiales [14, 18, 19].

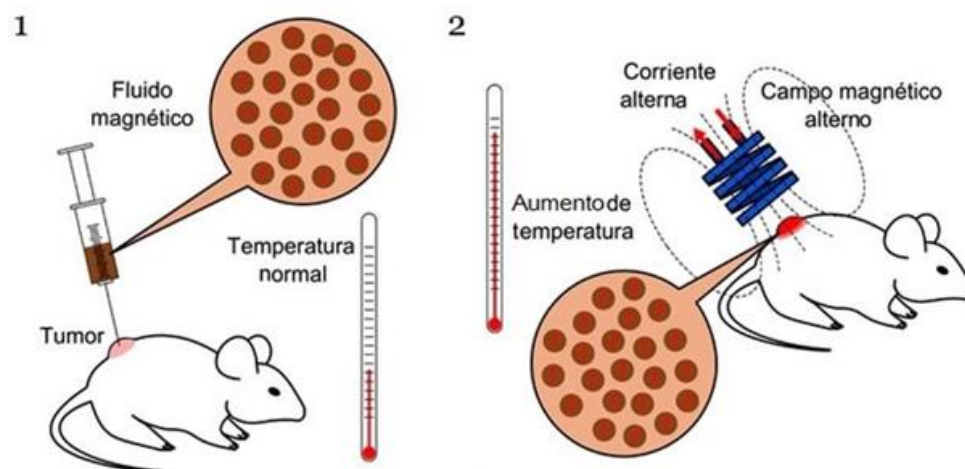


Figura 1.15 Diagrama esquemático que explica el tratamiento por hipertermia magnética. 1) es la aplicación de un fluido magnético en el tumor. 2) se aplica un campo magnético variable para

producir calor en el tumor causando daño en él. Modificado y traducido de [20].

1.3.3 Recubrimiento en partículas para favorecer su biocompatibilidad

Uno de los mayores problemas al usar nanopartículas en cualquier aplicación biomédica es que tienden a aglomerarse, esto se debe a su elevada área superficial respecto a su volumen y la energía presente en la superficie. La tecnología núcleo-coraza resulta ser muy efectiva para lidiar con la aglomeración de las partículas, esta tecnología implica el uso de otros compuestos rodeando el material deseado como si fuese una semilla. Los materiales de tipo núcleo-coraza son extremadamente importantes porque tienen una combinación de diferentes propiedades (las propiedades del núcleo más las de la coraza), esto ayuda a los materiales a ofrecer una multifuncionalidad [10, 18, 21, 22].

El recubrir las nanopartículas favorece la prevención de su oxidación cuando están en una suspensión, aísla las partículas unas de otras, evita la formación de agregados atraídos magnéticamente, todo esto hace que la dispersión coloidal sea estable, además favorece la biocompatibilidad y la reducción de la toxicidad. Hay dos tipos de recubrimientos usados sobre las nanopartículas para aplicaciones en la biomedicina, el primer tipo son los recubrimientos orgánicos: algunos son los polímeros (polietilenglicol), dióxido de silicio y sus derivados (organosilanos), polisacáridos (quitosano), ácidos grasos (ácido oleico) o tensioactivos (Tween 80); por otro lado, están los inorgánicos, dentro de este grupo están los metales (oro o plata) [10, 21, 22, 23].

Lo favorable de usar la mayoría de estos compuestos es que estos

recubrimientos proveen grupos funcionales como es el grupo amino, aldehído, hidroxilo, carboxilo, tiol y fosfato. Estos grupos funcionales permiten enlaces covalentes con biomoléculas, estas pueden ser fragmentos de ADN, proteínas, aminoácidos o anticuerpos; lo cual favorece las aplicaciones de estos materiales en biomedicina [10, 21, 22, 23].

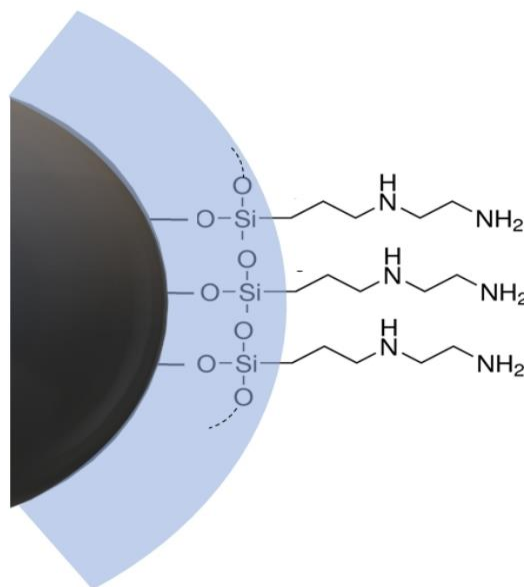


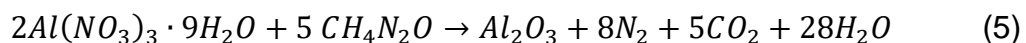
Figura1. 16. Diagrama esquemático sobre la formación de amino silano sobre la superficie de una partícula por medio de la formación de dióxido de silicio.

1.4 Síntesis por combustión de solución

1.4.1 Obtención de óxidos mixtos por medio de la combustión de una solución

La síntesis por combustión de solución por sus siglas en inglés (SCS) se puede definir como una reacción química auto sostenida, la cual se lleva a cabo en una solución homogénea de los precursores en cuestión. Este proceso inicia con la deshidratación de la solución seguido de una descomposición donde se involucra una reacción exotérmica, esta reacción resulta en la formación de un producto sólido (material deseado) y el desprendimiento de gases. Esta reacción permite la formación de óxidos, metales, aleaciones y sulfuros [24, 25].

Esta técnica fue descubierta en 1988 por Kingsley y Patil [26]. Ellos demostraron la formación de alfa-alúmina mediante la combustión de una solución elaborada con nitrato de aluminio y urea como se demuestra en la ecuación 5, ellos sometieron la solución en agitación a una temperatura de 500 °C, dicha solución sufrió una espontánea ignición formando un producto altamente poroso resultando ser alúmina [25, 27].



Actualmente esta técnica es muy versátil ya que esta técnica permite la

elaboración de diferentes tipos de óxidos, desde un óxido simple hasta óxidos mixtos como: espinelas, perovskitas, granates y ferritas hexagonales. Además, también facilita el control en la morfología de las partículas, solamente modificando el pH y/o la relación de los precursores entre el combustible, incluso se reportan uso de moldes para controlar la forma [25, 27, 28].

1.4.2 Características del método de síntesis

De manera general esta técnica de síntesis se caracteriza por ser un proceso fácil y rápido, además este requiere instrumentos de laboratorio simples. Permite el control en la composición, estructura, homogeneidad y estequiometría de los productos, asegurando una alta pureza de los mismos. También esta técnica permite la estabilización de fases metaestables tales como γ -Fe₂O₃, τ -ZrO₂ y la fase anatasa del TiO₂, otra característica es que se pueden producir partículas de tamaño nano y micrométricas. Por último, esta técnica también resulta ser atractiva en la industria, ya que es una técnica económica y puede escalarse fácilmente [24, 25, 28].

Los componentes principales para llevar a cabo esta reacción son los precursores (el oxidante), comúnmente son sales de nitrato de los metales a oxidar, ya que estos son más fáciles de solubilizar que cualquier otra sal en agua, lo que permite preparar mayor cantidad de producto en una sola reacción; por otro lado, está el componente más importante que es el combustible, comúnmente el combustible es un compuesto orgánico, los más conocidos y utilizados es la urea y la glicina [25, 27].

Para que se logre formar el óxido deseado es importante que el compuesto orgánico empleado como combustible cumpla con las siguientes características, las cuales son: deben ser solubles en agua, tener una temperatura de ignición menores a 500 °C ser compatible con los nitratos metálicos para asegurar que la reacción sea suave y no se genere una explosión, estos deben de liberar gases de bajo peso molecular y no tóxicos (como vapor de agua y CO₂) , no deben de dejar residuos excepto el óxido o material en cuestión y por último debe tener una alta disponibilidad o ser preparado fácilmente; por último, el combustible debe de tener un efecto quelante para formar complejos con los iones metálicos que esto es un punto clave para formación de óxidos mixtos [24, 25, 28].

1.4.3 Ventajas de la técnica para obtener nanopartículas

Esta técnica tiene tres ventajas que la distinguen al momento de elaborar materiales nano estructurados a comparación de una ruta clásica como lo es el método cerámico, una de las principales ventajas es que los componentes iniciales en la reacción son mezclados en la solución a un nivel molecular, mientras tanto por el método cerámico emplea la mezcla de polvo a un nivel micrométrico. Mientras por la técnica SCS la interacción entre el ion y el ligando dentro de la solución sucede entre 0.1 – 1 nanómetros; en los sólidos la interacción ocurre entre unas decenas de nanómetros hasta varios miles de nanómetros [25, 27, 28].

La segunda ventaja es que en la técnica SCS, la mayoría de la energía empleada para la formación del producto final proviene de la combustión auto sostenida

debido a la descomposición del combustible orgánico, ya que solamente es necesario calentar la solución a la temperatura de descomposición del combustible ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) para que suceda la auto ignición de la solución; en cambio, por el método cerámico es necesario mantener la mezcla de polvos a temperaturas por encima de los $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por largos periodos de tiempo, lo cual es un gasto energético elevado [25, 28].

La última ventaja es que durante la combustión por medio de SCS el desprendimiento de gases (CO_2 y vapor de agua) tiene un efecto sobre el material el cual hace que el sólido obtenido sufra una expansión favoreciendo que éste presente porosidad y tenga una dispersión fina de las partículas. además, favorece el decremento en la temperatura del material después de la reacción. Este desprendimiento de gases hace que este proceso permita la obtención de materiales a una escala nanométrica [25, 28].

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Antecedentes sobre la síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

2.1.1 El uso de la técnica SCS para la obtención de nanopartículas magnéticas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

En la última década se ha incrementado el interés de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y su uso en la hipertermia magnética, las perovskitas a base de lantano, estroncio y manganeso se han sintetizado por los métodos de: descomposición térmica, combustión, estado sólido, sonoquímica, sol-gel, y precipitación. Sin embargo, se ha observado una tendencia en cuanto a la obtención del compuesto mencionado

por medio de la ruta de combustión de solución, ya que a comparación de otras técnicas se han logrado obtener nanopartículas superparamagnéticas con tamaños muy controlados por la ruta SCS. A continuación, se mencionan los avances en los últimos años en cuanto la obtención de este compuesto.

Desde el 2006 ya se mencionaba el uso de las perovskitas de lantano estroncio manganeso para su uso en la hipertermia magnética, una publicación de S. Vasseur y colaboradores [29], elaboraron nanopartículas de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ con una distribución de tamaño aproximado de 20 a 180 nm por medio del método Pechini, obtuvieron una magnetización de saturación (M_s) de 42 emu/g y una temperatura de Curie de 352 K en su compuesto sintetizado.

A partir del 2012 se empezó a reportar el uso de la técnica SCS para obtener perovskitas de lantano, estroncio y manganeso, tal como Shinde y colaboradores obtuvieron nanopartículas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ usando como combustible alcohol polivinílico el rango de tamaños que reportaron es de 30 a 40 nm con una magnetización de saturación (M_s) de 10 emu/g [30].

Thorat y colaboradores han publicado una serie de artículos (del 2012 al 2014) sobre la síntesis del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [31], sin embargo, ellos reportan el uso de dos combustibles, glicina y alcohol polivinílico. Ellos obtuvieron el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ usando glicina, lograron sintetizar partículas con tamaños entre 50 y 60 nm con una M_s de 54.91 emu/g y reportaron que este compuesto tiene una temperatura de Curie (T_c) de 77 °C; por otro lado, también obtuvieron ese compuesto usando alcohol polivinílico, los tamaños de partícula que obtuvieron fueron entre 40 y 50 nm, pero con una magnetización de saturación inferior (34.91 emu/g).

Jadhav y colaboradores publicaron un par de veces (2013 y 2015) sus resultados sobre la síntesis por combustión de solución del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ usando alcohol polivinílico, ellos lograron obtener tamaños entre 25 y 27 nm y con una magnetización de 44.19 emu/g [32]. Por último, en los últimos años (2016 y 2017) Eromosele y colaboradores han reportado la síntesis del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ usando ácido cítrico como combustible y obtuvieron partículas de 37 nm. Sin embargo, la magnetización máxima de su compuesto es de 14 emu/g [33].

En los antecedentes se muestra que comúnmente se usa la glicina y el alcohol polivinílico para la obtención del compuesto presentando superparamagnetismo con valores de magnetización alrededor de 40 emu/g y tamaños alrededor de 30 nm, últimamente se ha usado ácido cítrico para la obtención de este compuesto y se han obtenido valores de magnetización baja. Cabe resaltar que no se ha mostrado interés en el uso de urea para la obtención de este compuesto, ya que la urea es un combustible ampliamente conocido para la técnica SCS.

La técnica de combustión de solución se seleccionó para realizar los compuestos propuestos en este proyecto, ya que el material magnético se requiere para una aplicación biomédica, este debe tener un comportamiento superparamagnético y es de suma importancia el tamaño del material para que se presente dicha propiedad en el compuesto.

2.2 Antecedentes sobre la aplicación biomédica de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

2.2.1 Avances en la hipertermia magnética con el uso de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Thorat y colaboradores en sus diversas publicaciones realizaron estudios de distribución de tamaño y carga superficial por la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) y estudios de citotoxicidad por la técnica de tinción por bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolio (MTT) los compuestos sin recubrimiento [31]. En otra de sus publicaciones (2013) realizaron un estudio de citotoxicidad del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ recubierto con dextrano por medio de la técnica MTT y por la técnica de tinción por exclusión con azul de tripán, en células de cáncer cervical (HeLa) y en células de fibroblasto de ratón, ellos obtuvieron que al recubrir el material con dextrano se reduce la citotoxicidad en las dos líneas celulares a comparación con las partículas sin recubrimiento, cuando estas están expuestas a las células a diferentes concentraciones de fluido magnético, ellos mostraron las diferencias en la reducción de la citotoxicidad no son lo suficientemente comparables [34]. En otra publicación del mismo autor, presentan el estudio MTT para el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ recubierto con ácido oleico, donde demuestran la reducción de la citotoxicidad y la mejora de la estabilidad de la perovskita [35].

Jadhav y colaboradores en sus publicaciones reportan la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ recubierta con polivinilpirrolidona, las principales aportaciones de los autores son que al tener un buen control en la dispersión de las partículas su volumen hidrodinámico cambia, esto mejora los mecanismos de disipación de

calor y puede aumentar el valor de la tasa de absorción específica de los materiales [36]. En otra publicación posterior, elaboran dos sistemas núcleo-coraza, teniendo como núcleo magnético $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y usan dos recubrimientos diferentes alcohol polivinílico y polietilenglicol, lo más relevante que se presentan en estos estudios es que se midió el volumen hidrodinámico de las partículas recubiertas a lo largo de un periodo de 15 días, antes y después de aplicarles un campo magnético variable, en esos resultados se obtuvo que se mantuvo aproximadamente el mismo volumen hidrodinámico indicando que estos materiales tienen una excelente estabilidad coloidal, además se demuestra que estas suspensiones con una concentración de 5mg/mL son competentes para generar una temperatura de 42 °C [37].

Salili y colaboradores usan un compuesto a base de organosilanos (3-aminopropil trietoxisilano) en la perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ para recubrirlo, lo notable de este proyecto es que lograron sintetizar partículas de tamaño promedio de 69 nm con una T_c aproximada a los 320 K (47 °C), este compuesto tiene una M_s de ~11 emu/g, el ajuste de la temperatura de Curie permitirá controlar el calor generado durante el tratamiento [38].

Shlapa y colaboradores realizaron el estudio que trato de ajustar la T_c sustituyendo hierro en la perovskita con la siguiente relación estequiométrica $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ con valores de $y = 0$ hasta 0.1 con incrementos de 0.02, La T_c para los materiales obtenidos se redujo de 347 K ($y = 0$) hasta 231 K ($y = 0.1$), la temperatura más cercana al rango terapéutico 316 K (42 °C) fue cuando $y = 0.02$ teniendo una T_c de 326 K (52 °C) [39].

Analizando los trabajos realizados en la actualidad, el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

presenta las mejores propiedades para su uso en la hipertermia magnética, sin embargo aún prevalece el reto de controlar la temperatura generada, no es suficiente el modificar el recubrimiento empleado, ni los parámetros del campo variable aplicado a la suspensión del compuesto para generar calor, en los últimos años se empezó a modificar la temperatura de Curie en estos compuestos para así lograr un control en el tratamiento por hipertermia magnética.

2.3 Objetivos y delimitación del proyecto

2.3.1 Aportación científica

En este proyecto se logró la obtención de un compuesto con la fórmula $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con valores en x de 0.00, 0.03, 0.05, 0.07 y 0.09, el método de síntesis se realizó por la reacción de combustión, para obtener nanopartículas magnéticas, con elevada cristalinidad y diferentes temperaturas de Curie. Este proyecto tiene como novedad el ajuste de la T_C lo más cercano a 45 °C con el dopaje de calcio en el compuesto con fórmula $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. por otra parte, con base a los antecedentes revisados se obtuvo este compuesto usando urea como combustible, ya que no se ha reportado en la literatura tanto el uso de urea como la estequiometría del compuesto propuesto. además, se propuso usar un recubrimiento a base de aminosilano para obtener un nuevo material tipo

núcleo-coraza para favorecer su uso en la hipertermia magnética.

2.3.2 Hipótesis

Las propiedades magnéticas son modificadas en las perovskitas con fórmula $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ recubiertas con aminosilano al sustituir calcio en diferentes concentraciones, modificando así su temperatura de Curie para su aplicación en hipertermia magnética.

2.3.3 Objetivos

2.3.3.1 Objetivo general

Evaluar las propiedades magnéticas de los compuestos obtenidos con diferentes proporciones de calcio en las perovskitas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ recubiertas con aminosilano para su aplicación en hipertermia magnética.

2.3.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas magnéticas con estructura tipo perovskita con la siguiente relación $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) mediante la síntesis por combustión usando urea como combustible.
- Caracterizar los compuestos obtenidos estructural y morfológicamente

- Evaluar el efecto de sustitución de estroncio por calcio en la estructura con base en las propiedades magnéticas.
- Modificar la superficie de los compuestos obtenidos con amino silano por medio de la hidrólisis de 3-(2-aminoetilamino) propil-trimetoxisilano.
- Caracterizar las partículas recubiertas con aminosilano para comprobar dicho recubrimiento sobre las mismas.

2.3.4 Metas

2.3.4.1 Metas académicas y científicas

- Obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.
- Presentar avances de tesis en congresos y/o seminarios.
- Obtener las habilidades, capacidades y conocimientos actuales acerca de la síntesis de nanopartículas magnéticas y sus propiedades.
- Publicar por lo menos un artículo científico en una revista indexada en el JCR

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ por combustión de solución

3.1.1 Síntesis por combustión de solución para obtener $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Para la síntesis química del compuesto se realizó por medio de la reacción de combustión, para el cual se requirieron los nitratos de los metales precursores, en este caso se utilizaron las sales de manganeso, lantano, estroncio. Además, se utilizaron dos combustibles, urea y glicina. En cuanto al equipo de laboratorio se utilizó una plancha de calentamiento con agitación magnética, una mufla con calentamiento controlado y un vaso de precipitado.

En el primer paso para la síntesis se diluyeron las sales en el vaso haciendo una

solución 0.1 molar en 100 mL manteniendo la relación estequiométrica entre los cationes de lantano, estroncio y manganeso, 0.7:0.3:1 respectivamente. Para el segundo paso se añadió una solución 0.1 molar en 100 mL del combustible a emplear, una vez mezcladas mediante agitación magnética se aumentará la temperatura a 100 °C para propiciar la formación de un gel, esto provocó un cambio en la coloración de la solución.

En el paso número 3 se colocó el vaso de precipitado dentro de la mufla a una temperatura de 300 °C para provocar la auto combustión del gel, Para el último paso, después del proceso de combustión del gel, se obtuvo una ceniza con cierto grado de porosidad, esa ceniza se molió en un mortero de ágata, se colocó dentro de un crisol de alúmina para aplicar un tratamiento térmico con ayuda de la mufla a 800 °C para formar el compuesto deseado. Todos los pasos se esquematizan en la figura 3.1.

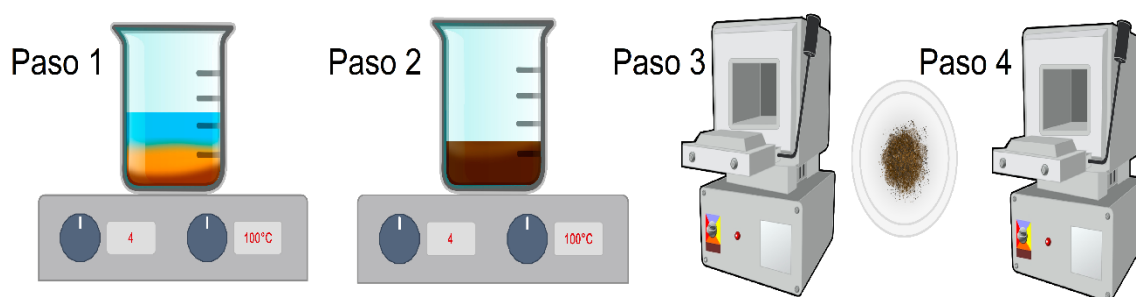


Figura 3.1 Diagrama esquemático de los pasos a seguir para sintetizar las perovskitas por la combustión de solución.

3.1.2 Ajuste de parámetros en la síntesis para obtener $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Para poder obtener el compuesto de la manera más pura, se consideró el ajuste de 3 variables: la duración del tratamiento térmico empleado, el

combustible, por último, la relación entre los precursores (las sales de los metales) y el combustible. Con las tres variables mencionadas anteriormente se elaboró una serie de experimentos para conocer el impacto de cada una al momento de modificarlo sobre el compuesto deseado, toda la información está en las tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1 Tabla de experimentos a realizar modificando los parámetros de relación combustible precursores y duración de tratamiento térmico. (*) son experimentos prioritarios.

La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /Urea					
Tratamiento térmico 800 °C	Relación combustible/precursores				
	1	0.85	0.75	0.65	0.55
1 h	*				
2.5 h	*				
4 h	*	*	*		

Tabla 3.2 Tabla de experimentos a realizar modificando los parámetros de relación combustible precursores y duración de tratamiento térmico. (*) son experimentos prioritarios.

La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /Glicina					
Tratamiento térmico 800 °C	Relación combustible/precursores				
	1	0.85	0.75	0.65	0.55
1 h	*				
2.5 h	*				
4 h	*	*	*	*	*

La duración del tratamiento térmico se modificó de 1 h, 2.5 h y 4 h, la temperatura será constante a 800 °C, la temperatura fue seleccionada con base en la literatura consultada ya que esta temperatura es necesaria para formar la estructura

deseada.

La modificación de la relación de precursores y combustible se llevó a cabo mediante la reducción de la cantidad de moles utilizados de combustible, es decir para una relación de 1, la cantidad de moles usado de precursores fue el mismo de moles para el combustible, para modificar la relación solamente se redujo la cantidad de moles de combustible para que la relación sea reducida a 0.85, 0.75, 0.65 y 0.55 siguiendo la ecuación 6.

$$\frac{\text{moles de combustible}}{\text{moles de precursores}} = \text{Relación C/P} \quad (6)$$

Cómo se mencionó anteriormente en la sección 2.1.1 se usaron dos combustibles, la glicina y la urea, la glicina se usó para tener un punto de comparación con los reportes ya publicados y por otro lado se realizó lo mismo usando urea ya que no se ha reportado la síntesis de este compuesto usando urea.

3.2 Síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ por combustión de solución

3.2.1 Modificación en la estequiometría para obtener $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con valores en $x = 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09

Al finalizar la experimentación anterior se seleccionaron las condiciones más apropiadas (las que propiciaron la obtención del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

con mayor pureza), una vez ya establecidas solamente se modificó la relación estequiométrica del compuesto. En la sección 3.1.1 se explicó la manera en cómo se obtuvo el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, para la síntesis con sustitución de estroncio con calcio se involucró una otra sal en la misma solución (0.1 M en 100 mL) la cual es nitrato de calcio.

La relación estequiométrica solamente varió entre el estroncio y el calcio ya que se usó la misma cantidad de lantano y manganeso, según el valor de x será la relación estequiométrica para el calcio. Por ejemplo, para valores de x iguales a 0.03 la relación estequiométrica para el compuesto fue de 0.7:0.27:0.03:1 según la formula $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, esto aplica para los valores de x establecidos, los cuales son 0.03, 0.05, 0.07 y 0.09.

3.3 Recubrimiento de los óxidos mixtos obtenidos con aminosilano

3.3.1 Recubrimiento de las partículas por medio de la hidrolisis y condensación del 3-(2-aminoetilamino) propil-trimetoxisilano

El recubrimiento de las partículas trató de la siguiente manera, se pesó 0.1 gr del compuesto magnético y se midió 150 mL de etanol, se suspendieron las partículas en el etanol y se les aplicó agitación magnética a una temperatura de 70 °C , a los quince minutos pasados se le agregó una solución previamente elaborada de 10 mL de agua destilada, 1 mL de aminosilano y 1 mL de hidróxido

de amonio, al agregar la solución se dejó en agitación por 2 h, al terminar con la agitación se enjuagó el material recubierto por medio de decantación magnética, el cual consistió en juntar el material acercando un imán al vaso de precipitado para decantar el sobrenadante, se repitió este proceso con etanol para enjuagarlo. Para finalizar dejó secando el material a 60 °C durante 24 h, en la imagen 3.2 se muestra un esquema sobre el procedimiento realizado para el recubrimiento de las muestras.

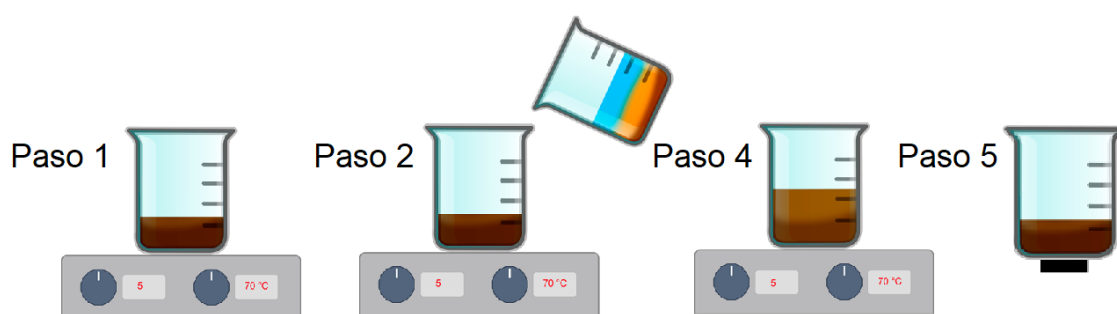


Figura 3.2 Diagrama de la metodología usada para el recubrimiento de las partículas.

3.4 Caracterización de las muestras

3.4.1 Caracterización por rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más empleadas para la caracterización de materiales, esta técnica nos permite hacer estudios cualitativos y cuantitativos acerca de la estructura del material, dentro de los estudios cualitativos podemos obtener información acerca de la fase de la

estructura, algunos defectos intersticiales; por otro lado, dentro del análisis cuantitativo podemos obtener el parámetro de red, distancia interplanar, tamaño de grano, etc.

Esta técnica se basa en hacer pasar un haz monocromático de rayos X (en este caso radiación de cobre $K\alpha$ $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) a diferentes ángulos respecto a la muestra y según el tipo de la muestra se obtienen señales de difracción a diferentes grados, los cuales nos brindan información para poder relacionar esos ángulos de difracción con la estructura cristalina del material utilizado la ley de Bragg.

Se prepara el porta muestras con cada una de las muestras elaboradas, el porta muestras es un disco de plástico amorfo, el cual tiene una zona que tiene que ser cubierta con la muestra, porque en esa área es por donde pasa el haz de rayos X, la cantidad de muestra debe ser suficiente para cubrir el área indicada como se muestra en la figura 3.3. Al montar la muestra en el equipo se seleccionó el programa para que haga un barrido de 20 a 80° con una velocidad de medición de $0.05^\circ/\text{s}$ sobre la muestra.



Figura 3.3 Manera ideal de preparación de la muestra para medir su difractograma.

3.4.2 Caracterización por análisis térmico

El fundamento del análisis termo gravimétrico se basa en el registro de cambios de masa que sufre un analito al ser sometido a una rampa de calentamiento programada, la termo balanza registra por medio de un sensor piezoeléctrico (como el cuarzo) mide toda pérdida de masa que sufra la muestra, estos cambios en masa pueden ser causado por descomposición, deshidratación u oxidación.

El análisis térmico diferencial se basa en registrar los cambios de temperatura que ocurre entre el analito y una referencia ambos sometidos a una misma rampa de calentamiento, la manera en cómo se registran esos cambios es por medio de termopares sobre los porta muestras, los termopares registran la temperatura de la muestra (T_s) y la temperatura de la referencia (T_r) y el equipo arrojará como resultado la diferencia de ambas temperaturas ($\Delta T = T_s - T_r$). Los resultados que nos arroja son perturbaciones de una línea base que ocurre en dos sentidos según el fenómeno medido, estos pueden ser un fenómeno exotérmico (un exoterma) o un fenómeno endotérmico (un endoterma), estos fenómenos se asocian a cambios de entalpía que se deben a transiciones de fases, fundición, sublimación, descomposición térmica o reacciones que involucren cambios de entalpía.

Las muestras se preparan en un porta muestras con un material de referencia (alúmina) y en otro porta muestras se prepara la muestra, ambas charolas o porta muestras deben tener la misma masa (misma masa de referencia que de analito),

se registran los datos de la muestra a medir en el ordenador y se selecciona una rampa de calentamiento esta será desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una velocidad de 10 °C/min las muestras a medir se colocaran como se indica en la figura 3.4.



Figura 3.4 Base para el soporte de los porta muestras para realizar una medición de DTA.

3.4.3 Caracterización por microscopía electrónica de barrido

En un microscopio electrónico de barrido (SEM) se hace un rastreo programado de la superficie de un sólido con un haz de electrones de alta energía y como consecuencia de esto se crean en la superficie diverso tipos de señales, estas señales son electrones retro dispersados, electrones secundarios y otros fotones de diversas energías.

El fundamento de este equipo se basa en formar imágenes a partir de las señales de los electrones retro dispersados y secundarios. Los electrones retro dispersados se forman cuando el electrón disparado choca con los átomos de la superficie manteniendo su velocidad constante por lo que solo sufren un cambio en la dirección; por otra parte, los electrones secundarios se forman cuando los

electrones disparados interactúan con los electrones de la capa de conducción del sólido, por lo que se logra sacar estos electrones.

Para preparar la muestra se requiere el uso de guantes de látex para no contaminar la muestra, se dispersa 5 mg de muestra en un portaobjetos de vidrio, una vez preparado el porta muestras del microscopio con la cinta de carbón, esté se adhiere en la zona donde está la muestra dispersa y es retirado justo en el momento en que la muestra se pega en la cinta de carbón (figura 3.5).



Figura 3.5 Porta muestra del microscopio electrónico preparado con cinta de carbón soportando la muestra a analizar.

3.4.4 Caracterización por espectroscopía infrarroja

La radiación infrarroja en el rango de 100 hasta $10,000\text{ cm}^{-1}$ es absorbida y convertida por una molécula orgánica en energía de vibración molecular. La frecuencia o número de onda de la absorción depende de la masa relativa de los átomos, la fuerza del enlace y la geometría del enlace.

Los espectros de absorción y emisión en el infrarrojo de compuestos moleculares se explican en que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos

producidos por transiciones en las vibraciones y en las rotaciones en una molécula. Para comprender los modos de vibración en una molécula, se tiene que aproximar al ejemplo de una masa unida a lo largo del eje del resorte con otra masa produciendo un movimiento armónico simple.

Hay dos técnicas para medir el espectro infrarrojo de una muestra; la primera es mediante la preparación de un disco de bromuro de potasio con el analito para hacerle pasar el haz de luz infrarroja para obtener su espectro; la segunda técnica es por medio del accesorio de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en ingles) que es encontrado en equipos modernos, en esta técnica solo se soporta una porción del analito sobre un disco de germanio para realizar la medición.

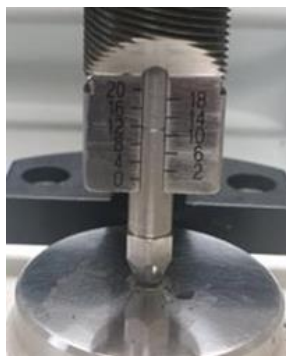


Figura 3.6 Accesorio ATR del espectrofotómetro infrarrojo con muestra entre el disco y la punta.

3.4.5 Caracterización por magnetometría de muestra vibrante

La magnetometría de muestra vibrante (VSM) es el principal método para caracterizar materiales magnéticos debido a su versatilidad y su sensibilidad, estos equipos pueden detectar momentos magnéticos aproximados a 10^{-5} emu o 10^{-8} Am² estos niveles de magnetización corresponde aproximadamente a 0.04 µg de hierro.

El principio de funcionamiento de magnetómetro de muestra vibrante se basa en

la ley de inducción de Faraday. Cuando se le aplica un campo magnético a la muestra, la muestra es magnetizada, a su vez oscila dentro de una bobina receptora a la cual le induce una fuerza electromotriz o voltaje, el cual ese voltaje generado en la bobina el equipo lo amplifica y posteriormente a ese voltaje se le asocia una medida de magnetización.

Para preparar los porta muestras se agregaron 5 mg de cada material como se observa en la figura 3.7, se capturaron los datos de la masa del compuesto en el ordenador, posteriormente se introdujo el porta muestras en la varilla del VSM y se programó el equipo para que hiciera un barrido de -70,000 Oersted a 70,000 Oersted para obtener las curvas de histéresis magnética a 3 diferentes temperaturas (4.5 K, 300 K y 380 K). Posterior a ese análisis se programa un barrido de temperatura de 4.5 hasta 380 K a un campo magnético constante (100 Oersted) para obtener información del efecto de la temperatura sobre la magnetización del material.



Figura 3.7 Porta muestras utilizado para medir las propiedades magnéticas en el VMS.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ por combustión de solución

4.1.1 Caracterización por difracción de rayos X a las muestras elaboradas

Es de suma importancia establecer los parámetros ideales para la síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ya que como se menciona en la sección 2.1.1 el compuesto antes mencionado presenta las propiedades magnéticas más apropiadas para su aplicación en hipertermia magnética, es por ello por lo que se presentan los resultados conforme a lo establecido en el apartado 3.1.2 para lograr obtener el compuesto en cuestión con la mejor pureza y cristalinidad, se mostrarán los resultados obtenidos por difracción de rayos X de acuerdo con las variables a

considerar según lo estipulado en la sección 3.1.2. el cual es el uso de dos combustibles diferentes.

4.1.1.1 Reacción de combustión usando glicina como combustible

En primera estancia se realizó la síntesis del compuesto en cuestión usando glicina como combustible ya que en la literatura se ha reportado su uso, con esto tendremos un control o punto de comparación, los parámetros que fueron modificados fueron la duración del tiempo del tratamiento térmico y la relación del combustible entre los precursores, primeramente, se observara la síntesis del compuesto con los valores máximos (figura 4.1) en la tabla propuesta en la sección 3.1.1. (tabla 3.2), posteriormente se hacen variaciones en la duración del tratamiento térmico (figura 4.2) y finalmente se hace un análisis en el cambio de la relación combustible precursores (figura 4.3).

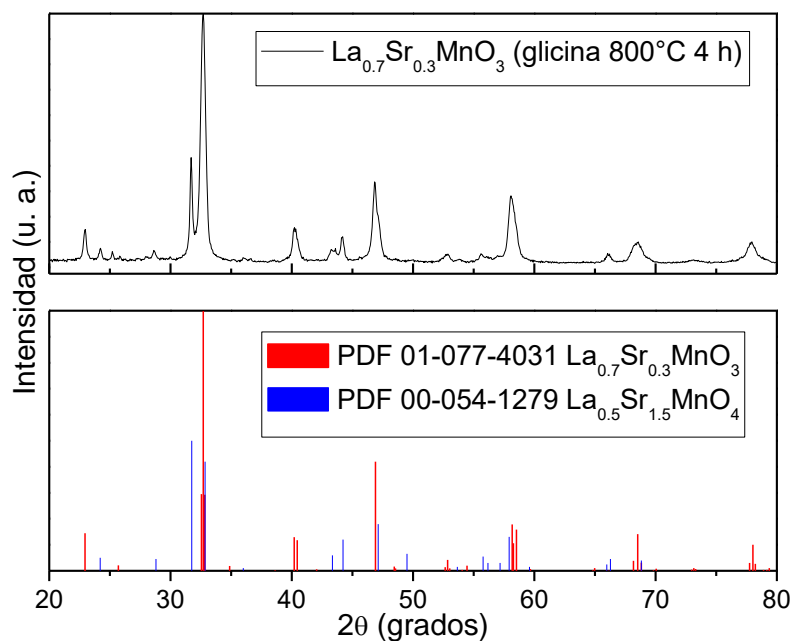


Figura 4.1 Difractograma del compuesto con glicina obtenido en las máximas condiciones.

En la imagen 4.1 se puede observar que el compuesto deseado si se ha obtenido, el cual está identificado con la comparación de un patrón estándar estando identificado con el número PDF 01-077-4031 (color rojo), como hay una gran similitud en las señales de difracción obtenidas con las del estándar, incluso en la intensidad, se comprueba que se formó la fase deseada; sin embargo, en el mismo difractograma se observa una fase secundaria (no deseada) identificada como $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$, la cual es idéntica al estándar PDF 00-054-1279 que corresponde a dicho compuesto.

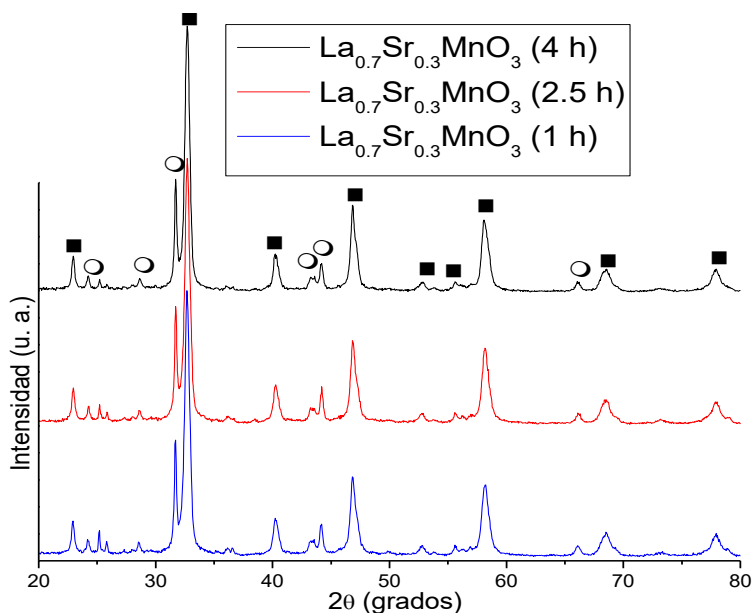


Figura 4.2 Difractogramas de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ con variaciones en la duración del tratamiento térmico a 800 °C.

Los difractogramas obtenidos en la figura 4.2 corresponden a una relación combustible de 1 lo que se varió fue la duración del tratamiento térmico con incrementos de 1.5 horas empezando con una hora y terminando con 4 h. Sin embargo, en la figura 4.2 no se encuentra una diferencia significativa en cuanto a la reducción de la fase secundaria formada, las señales de difracción de dicha

fase esta seleccionadas con el círculo hueco ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ PDF 00-054-1279); los cuadrados rellenos son marcadores para las señales de difracción pertinentes a la fase deseada ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ PDF 01-077-4031); por último, el rombo negro indica la fase de SrCO_3 (PDF 00-005-0418).

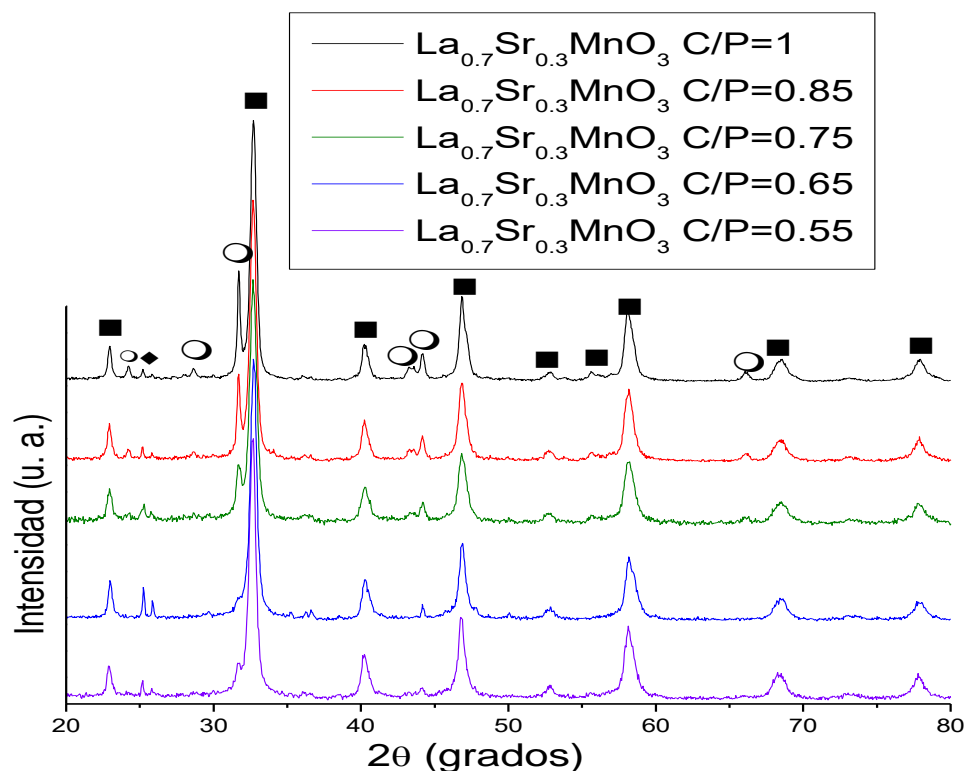


Figura 4.3 Muestras obtenidas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ variando la relación de combustible (glicina) entre reactivos tratadas a 800 °C por 4 horas después de la reacción.

En la figura 4.3 se observa que hay una dependencia en la presencia de la fase secundaria (círculos huecos) con la cantidad de combustible, es decir que, a menor cantidad de combustible, menor será la presencia de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$. sin embargo, no fue posible obtener la fase deseada con la mayor pureza ya que en todas las muestras elaboradas se encontró el SrCO_3 como fase secundaria.

4.1.1.2 Reacción de combustión usando urea como combustible

Al igual que en la sección anterior (4.1.1.1.) se hacen modificaciones en los parámetros establecidos por la tabla 3.1 (sección 3.1.2.). Con el objetivo de que el compuesto obtenido con urea sea comparable con el obtenido con glicina se hace la misma serie de análisis, con los valores máximos (figura 4.4), analizando la duración de tratamiento térmico (figura 4.5) y variando la relación de combustible entre precursores (figura 4.6).

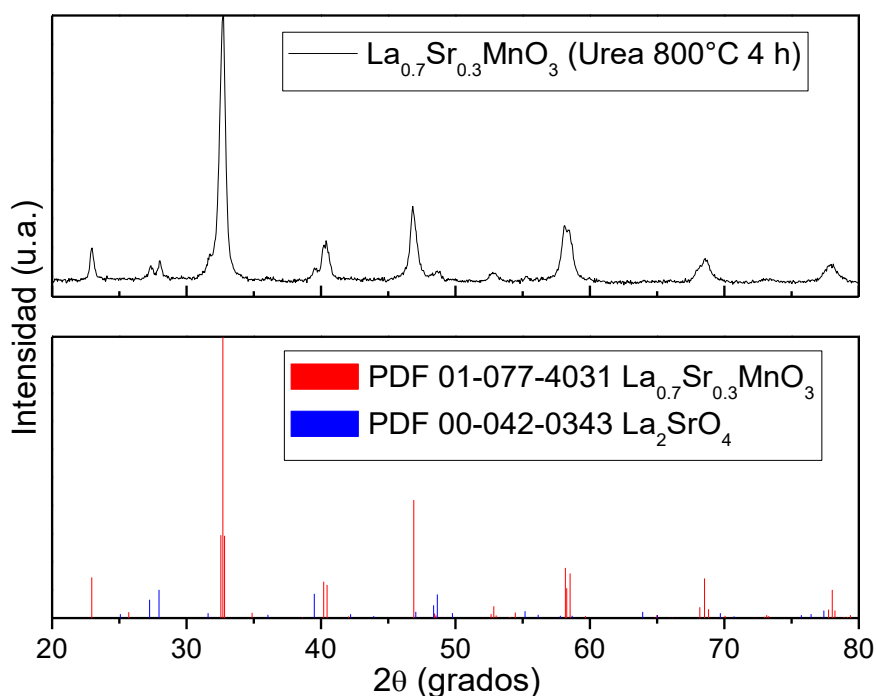


Figura 4.4 Difractograma del compuesto con glicina obtenido en las máximas condiciones.

En la figura 4.4 se muestra que al realizar la reacción usando urea es obtenida la fase deseada identificada anteriormente con la ficha PDF 01-077-4031, sin embargo, una fase secundaria fue identificada con la ficha PDF 00-042-0343 correspondiendo al óxido de lantano y estroncio (La_2SrO_4), esta fase se encuentra con una muy baja intensidad en el difractograma.

En la figura 4.5 se distingue que a pesar de la modificación de la duración del tratamiento térmico la presencia de la fase secundaria aún es presente, esta es de menor intensidad de acuerdo con la duración de dicho tratamiento. Por lo que se compara el cambio de la relación de combustible entre precursores.

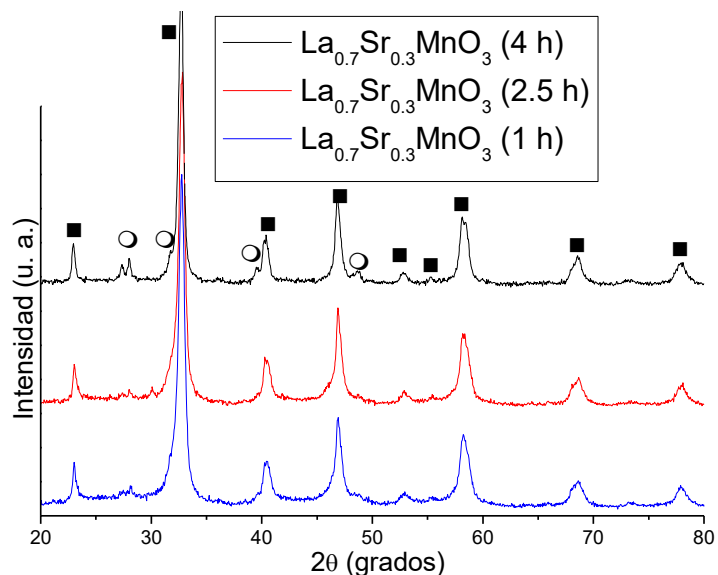


Figura 4.5 Difractogramas de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ con variaciones en la duración del tratamiento térmico a 800 °C.

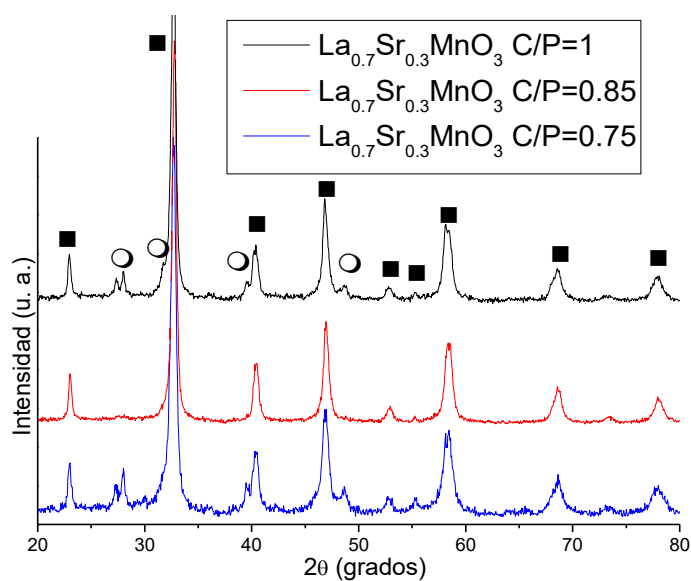


Figura 4.6 Muestras obtenidas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ variando la relación de combustible (urea) entre reactivos tratadas a 800 °C por 4 h después de la reacción.

En la figura 4.6 se aprecia que la modificación de la relación combustible-precursores tiene un mayor impacto en cuanto a la formación de las fases. se observa que a una relación de 0.85 se obtiene la fase deseada (Planos de difracción identificados con cuadrados rellenos) de manera pura, es decir, que ya no presenta fases secundarias (la que está identificada con los círculos huecos). Con esta experimentación se concluyó la modificación de parámetros en la síntesis de acuerdo con lo establecido con las tablas 3.1 y 3.2, ya que se logró obtener el compuesto deseado y usando el combustible deseado.

4.1.2 Comparación entre las muestras elaboradas con glicina y urea

El objetivo del estudio previo presentado en los apartados 4.1.1.1. y 4.1.1.2. es para establecer condiciones de síntesis para la obtención del compuesto deseado con la mayor pureza y cristalinidad, conforme al estudio de la modificación de las variables determinadas se puede observar que al comparar las figuras 4.3 y 4.6 se nota que hay influencia ente la presencia de las fases no deseadas con la relación de combustible-precursores usada; aunque cabe mencionar que la duración del tratamiento térmico tiene muy poca relación con la presencia de estas fases.

Como posterior análisis, se tiene que comparar y discutir los productos que se obtuvieron con los dos combustibles utilizados (glicina y urea), esto con el fin de seleccionar la ruta adecuada sin dejar de lado el uso de la urea, ya que este no se ha mostrado interés en el uso de este compuesto para la obtención del óxido mixto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. de acuerdo con lo consultado en la literatura dos estudios

muestran, uno en 2007 y 2012, siendo este el último el más importante, donde los autores están de acuerdo que la glicina tiene una energía de combustión (energía liberada al descomponerse) de 973.1 kJ/mol, debido a los enlaces que C-C y C-H que presenta la molécula, la ruptura de estos enlaces provoca la alta liberación de energía; por otro lado, tenemos que la energía que libera la urea es de 631.6 kJ/mol la cual es menor en comparación con la urea debido a la ausencia de enlaces C-C [25, 40, 41].

Como discusión se tiene que la formación de fases secundarias en las muestras depende de la cantidad de energía sometida al sistema, esto provoca formación de óxidos distintos al de interés; sin embargo, cabe mencionar que también es importante la termodinámica en la descomposición de estos combustibles, de acuerdo con los estudios consultados, los autores determinaron por medio de la medición del cambio en la temperatura a lo largo del tiempo que la combustión de la glicina es rápida y violenta, dejando una combustión incompleta con un alto contenido de residuos orgánicos, y la formación de compuestos agregados; en cambio ellos concluyeron que con la urea se tiene un proceso de combustión más lento, lo que favorece una combustión completa con una gran liberación de gases, esto beneficia la formación de materiales con elevada porosidad, buena cristalinidad y de tamaño nanométrico [25, 40, 41].

4.1.3 Análisis térmico de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sintetizada con urea

Se selecciono la muestra obtenida con urea con una relación de combustible-precursores de 0.85 para realizarle un análisis térmico gravimétrico

antes de someterlo al tratamiento térmico, es decir tal como se obtuvo después de la síntesis, con el fin de analizar la pérdida de residuos de reacción que sufrirá al someterlo a un tratamiento térmico, en la figura 4.7 se muestra el análisis termo gravimétrico realizado.

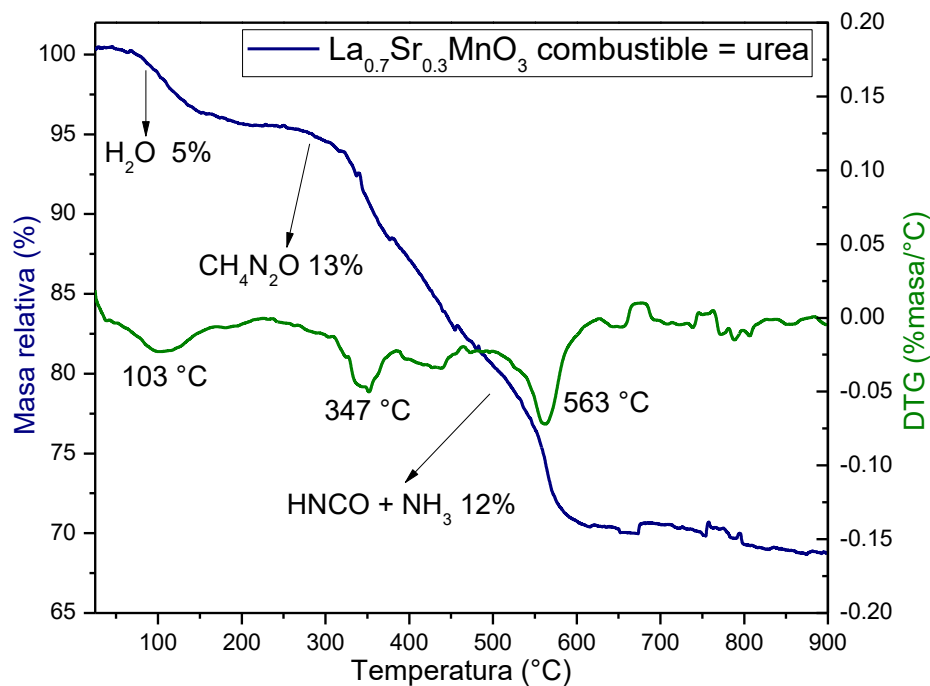


Figura 4.7 Análisis termo gravimétrico del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenido con urea sin tratamiento térmico realizado.

En el termograma anterior (figura 4.7) se puede apreciar que posterior a la síntesis aún se tiene residuos de la matriz polimérica formado por la urea coordinada los cationes metálicos. Los eventos térmicos que suceden se pueden apreciar por medio de pérdidas de masa que se aprecian en la línea azul (figura 4.7) y la aproximación de la temperatura en la que sucede dicho evento térmico se puede apreciar por medio de la derivada de la masa perdida respecto a la temperatura, la cual corresponde a la línea verde (figura 4.7).

En la figura 4.7 se aprecian tres eventos térmicos, siendo el primero la pérdida

de agua que se encuentra en la muestra, el cual corresponde a una pérdida del 5% de la masa a una temperatura aproximadamente de 103 °C; el segundo evento térmico corresponde a la descomposición de la urea que sucede a una temperatura aproximada de 347 °C y representa una pérdida de masa aproximada del 13% en masa, a la par que se descompone la urea se forman dos especies químicas (HNCO y NH₃) que tienen un comportamiento hipergólico, es decir, cuando entran en contacto producen la ignición, la combustión de estas especies produce CO₂, N₂ y H₂O representando así el último evento, el cual ocurre hasta los 563 °C representando así una pérdida del 12% en masa del total [25].

El mismo comportamiento lo reporta Da Silva y colaboradores en muestras de manganitas de estroncio obtenidas con urea, ellos observan 3 eventos térmicos que los asocian al mismo proceso de combustión, donde cabe destacar que se concluyó que al realizar un tratamiento térmico posterior a la síntesis a una temperatura mayor de 800 °C provoca que se eliminen residuos orgánicos en el compuesto y además se mejore la cristalinidad del mismo [41].

4.1.4 Selección de las muestras a comparar entre los combustibles usados

Con base en los resultados obtenidos en las secciones 4.1.1 y 4.1.2 se seleccionaron dos muestras de los compuestos, la muestra obtenida con urea (sin fases secundarias) y otra obtenida con glicina (la que menor fases secundarias presento) que fue obtenida con una relación combustible-precursores de 0.55 tratada a 800 °C por 4 h; dichas muestras se muestran en

las figuras 4.8 y 4.9 respectivamente mostrando su patrón de difracción.

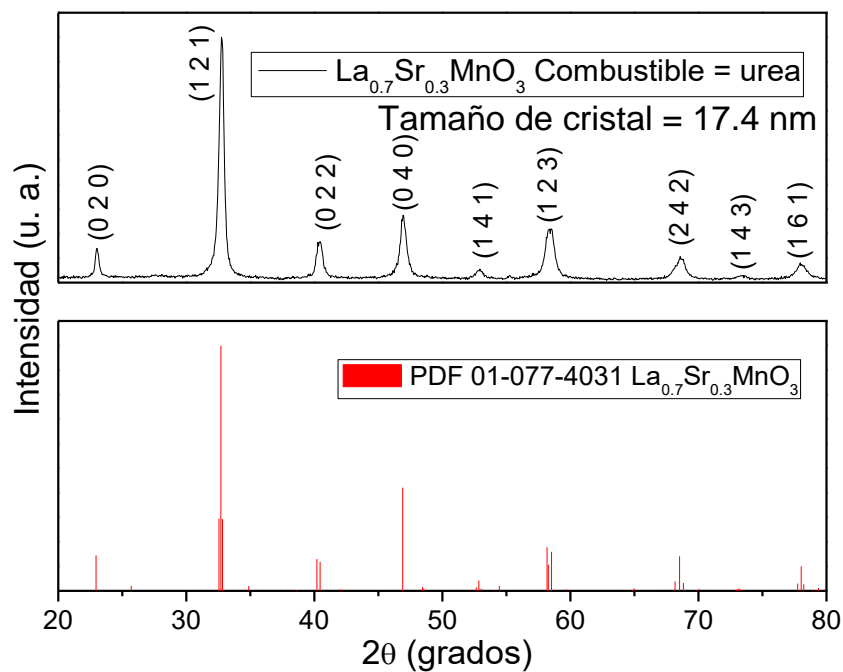


Figura 4.8 Patrón de difracción de rayos X de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenida con urea, el cual es comparado con el PDF 01-077-4031.

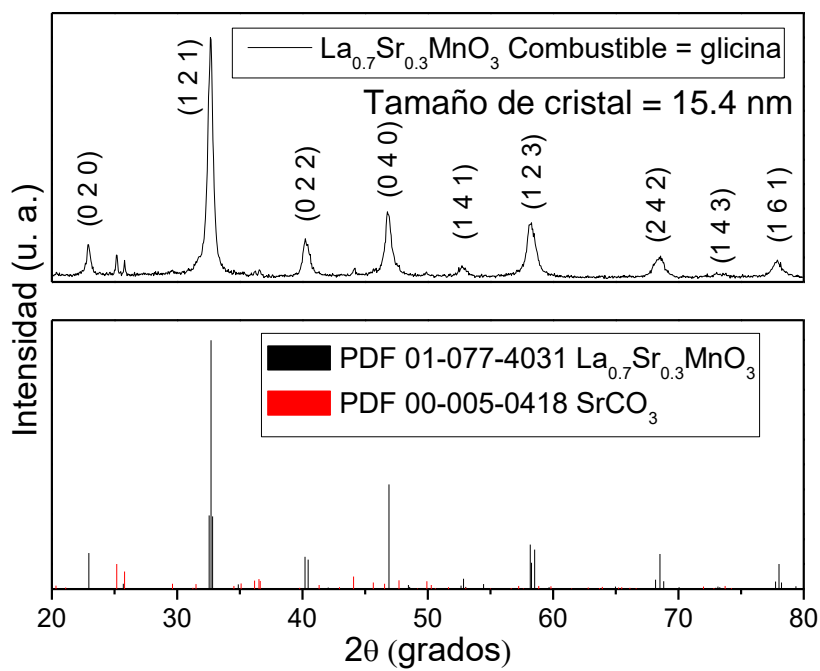


Figura 4.9 Patrón de difracción de rayos X de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenida con glicina, el cual es comparado con el PDF 01-077-4031 y el PDF 00-005-0418.

Se seleccionaron las dos muestras anteriores para comparar los productos que se obtienen a partir de usar urea y glicina como combustibles, con el fin de conocer cual combustible es el idóneo para obtener el óxido deseado y que presente las mejores propiedades magnéticas. Como se muestra en la figura 4.8 y 4.9 se tiene identificada la fase deseada con base a un patrón estándar, el cual es PDF 01-077-4031 con base en la ficha cristalográfica fue posible identificar los planos de difracción obtenidos en el patrón medido, los cuales fueron analizados mediante el software Fullprof por lo que fue posible calcular los parámetros de red $a = 3.8681 \text{ \AA}$ $b = 2.7407 \text{ \AA}$ y $c = 2.7321 \text{ \AA}$ con sus ángulos α , β , y γ de 90° por lo que pertenece a un sistema ortorrómbico con un volumen de celda de 28.96 \AA^3 , ya que esta sufre deformaciones debido al estroncio (LaMnO_3 tiene una estructura cubica) según la teoría consultada en la sección 1.2 la incorporación de estroncio en la estructura provoca un cambio en el arreglo de los átomos, lo cual también es reportado en artículos donde presentan los mismos planos de difracción para este óxido, ya que ellos mencionan que el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ se puede presentar en estructura ortorrómbica o tetragonal [29-33, 42, 43].

Por último se calculó el tamaño de cristal (tamaño de grano) en los compuestos usando la ecuación de Scherrer (ecuación 7) la fórmula está definida por un factor de forma (K) es un valor constante de 0.9, por la longitud de onda de la fuente de radiación utilizada en el equipo ($\text{Cu K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$), también es necesario conocer el ángulo de difracción o de Bragg (θ) del pico más intenso (1 2 1) y por último se necesita que conocer el valor del ancho a la mitad del pico de mayor intensidad (β) (FWHM).

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

Estas dos muestras seleccionadas tienen un tamaño de grano en la escala nanométrica, 17.4 nm para el compuesto obtenido con urea y 15.4 nm para el que se obtuvo con glicina, si las partículas son monocristales, entonces el tamaño de partícula será el que se calculó por la ecuación 4. Según lo reportado son tamaños similares los que se obtuvieron con lo reportado [29-33, 42, 43].

4.1.5 Análisis infrarrojo de las muestras seleccionadas

El motivo del análisis infrarrojo consistió en verificar si hay una presencia de residuos orgánicos posterior al tratamiento térmico empleado, para ello se realizó una medición del espectro infrarrojo medio (600 a 4000 cm^{-1}) a las dos muestras seleccionadas, en la figura 4.10 se muestran los espectros obtenidos.

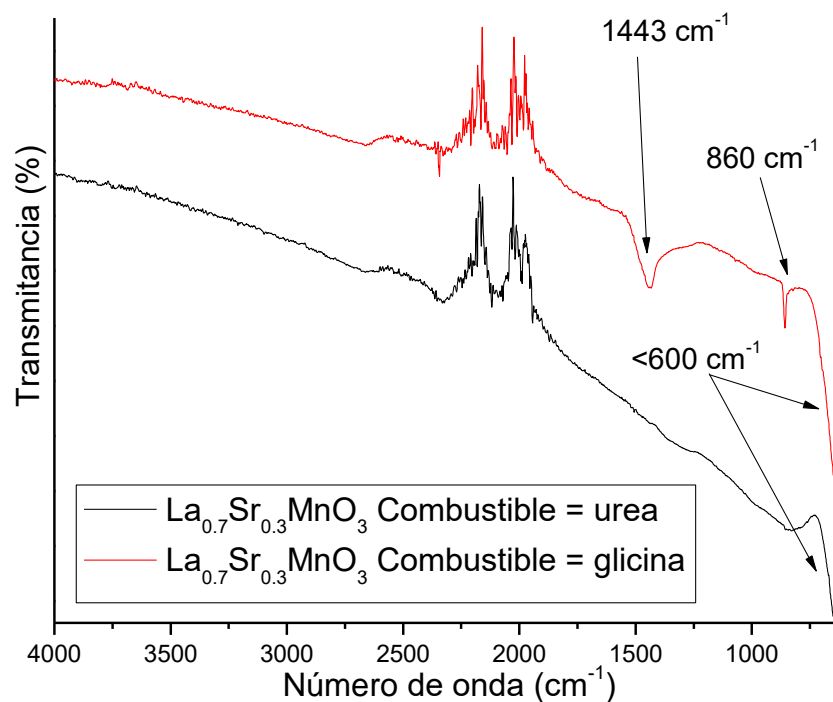


Figura 4.10 Espectros infrarrojos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ donde se identifican tres bandas de vibración.

En los espectros medidos se puede apreciar que en la muestra obtenida con glicina (línea roja) se observan tres bandas, La banda identificada a 1443 cm^{-1} corresponde a vibraciones del CO_3 de estiramiento asimétrico; la segunda banda (860 cm^{-1}) corresponde a vibraciones del CO_3 de doblamiento fuera del plano; la última se encuentra a menos de 600 cm^{-1} la cual corresponde a vibraciones que encuentran entre el oxígeno y el manganeso [44,45].

Lo que se aprecia en los espectros obtenidos en la figura 4.10 es que la glicina muestra bandas de vibraciones (1443 cm^{-1} y 860 cm^{-1}) que corresponden a residuos de carbonato de estroncio (SrCO_3) junto con el material deseado, el cual su presencia fue confirmada por medio de difracción de rayos X (figuras 4.3 y 4.9). La formación de estos residuos se debe a la rapidez de la descomposición de la glicina ya que en lo reportado previamente por Da Silva en el 2012 es confirmado que la glicina tiende de a dejar residuos orgánicos después de la reacción, ya que al someterlo a altas temperaturas esos residuos de carbono tienden a reaccionar con estroncio, formando así el SrCO_3 ; por otro lado el compuesto obtenido con urea no muestra la formación de alguno de estos residuos, sin embargo ambos espectros tienen una banda que inicia a los 600 cm^{-1} , esta corresponde a vibraciones del oxígeno con el manganeso por lo que comprueba la obtención del óxido de lantano, estroncio y manganeso [41].

4.1.6 Estudio morfológico y elemental de las muestras seleccionadas por microscopia electrónica de barrido

Para obtener información sobre la morfología y la composición elemental de las muestras se realizó un estudio por medio de microscopía electrónica de barrido. Se tomaron micrografías de las dos muestras seleccionadas a una magnificación de 200,000 veces, con una escala de 100 nm y con un voltaje de aceleración de electrones de 5 kV. Las micrografías más significativas se muestran en las figuras 4.11 y 4.12 que corresponden a $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenido usando urea y glicina respectivamente.

En la figura 4.11 se puede apreciar que el compuesto obtenido usando urea presenta partículas aglomeradas de escala nanométrica con una morfología esférica, se midieron 30 partículas de las micrografías tomadas por lo que se obtuvo una distribución de tamaños entre 20 y 45 nm con un promedio de 32.5 nm y una desviación estándar de 6.5 nm. Por otra parte, se midió el espectro de energía dispersiva de rayos X por sus siglas en inglés (EDXS), el cual se encuentra indexado en la figura 4.11, donde se confirma la presencia de los elementos deseados en el material elaborado, los cuales son; lantano ($L_{\alpha} = 4.55$ keV, $M = 0.83$ keV), estroncio ($L_{\alpha} = 1.80$ keV, $M = 0.11$ keV), manganeso ($K_{\alpha} = 5.89$ keV, $L_{\alpha} = 0.63$ keV), oxígeno ($K_{\alpha} = 0.52$ keV) y en este caso se obtiene el K_{α} del carbón (0.27 keV) debido a que la muestra fue preparado sobre una cinta de carbón conductor.

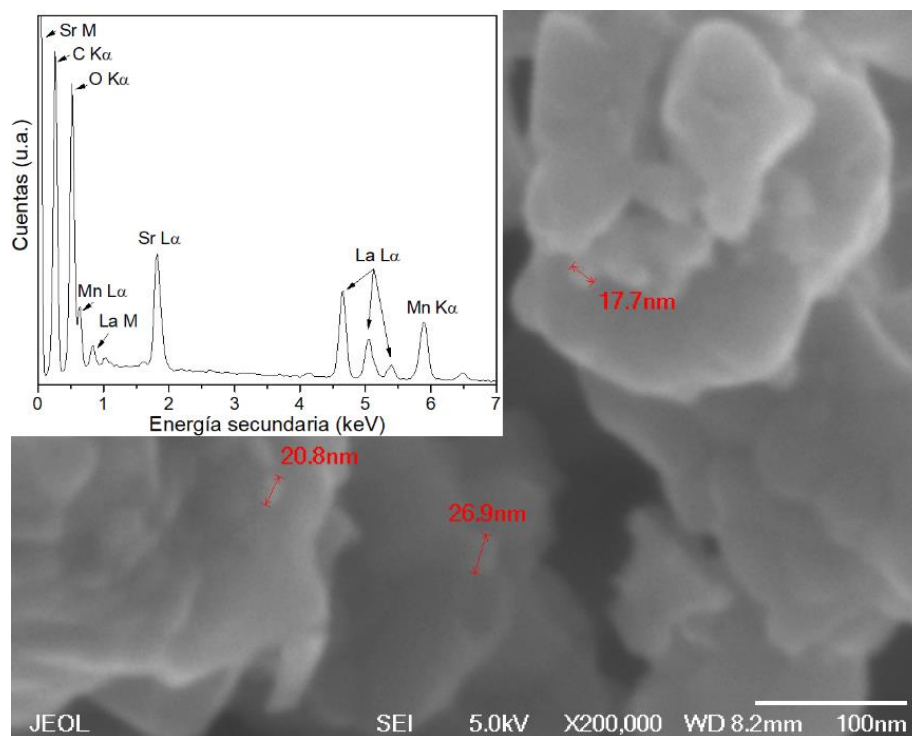


Figura 4.11 Micrografía tomada de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenido usando urea y su espectro EDXS.

En la figura 4.12 se puede apreciar que el compuesto obtenido usando urea presenta partículas aglomeradas de escala nanométrica con una morfología esférica, se midieron 30 partículas de las micrográficas tomadas por lo que se obtuvo una distribución de tamaños entre 34 y 63 nm con un promedio de 48.5 nm y una desviación estándar de 8.2 nm. Por otra parte, se midió el espectro de energía dispersiva de rayos X por sus siglas en inglés (EDXS), el cual se encuentra indexado en la figura 4.12, donde se confirma la presencia de los elementos deseados en el material elaborado como se explicó anteriormente. Sin embargo, cabe resaltar que es visible un aumento en la presencia del elemento carbón a comparación del espectro de la figura 4.11, por lo que esto sustenta que la muestra tiene residuos orgánicos como se discutió en el apartado 4.1.5.

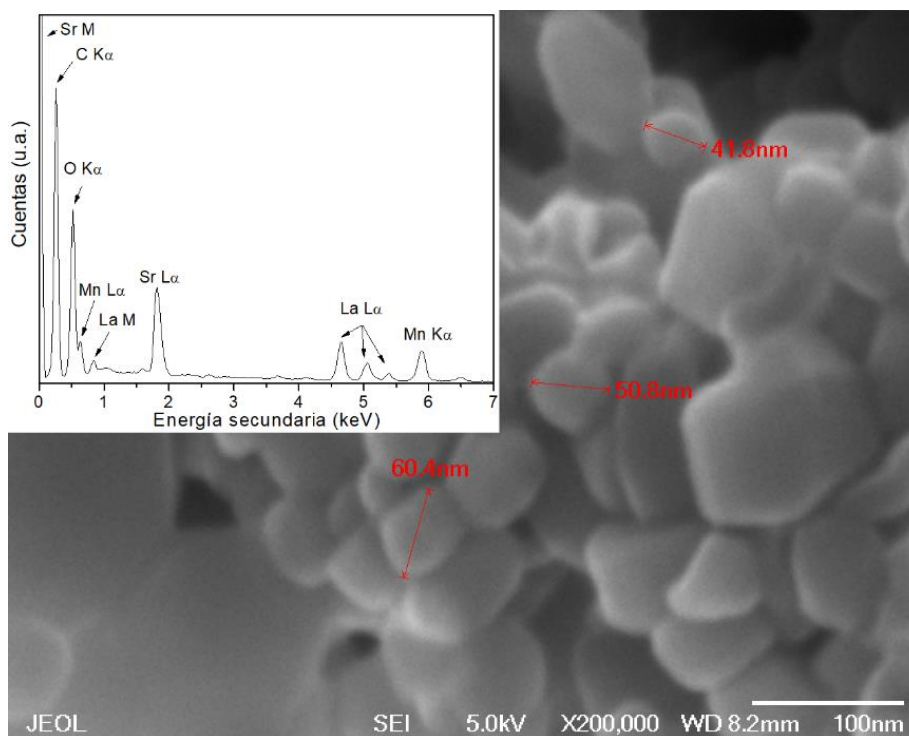


Figura 4.12 Micrografía tomada de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenido usando glicina y su espectro EDXS.

4.1.7 Propiedades magnéticas de las muestras seleccionadas

por último, ya que se conoce más sobre la pureza y morfología de las partículas sintetizadas por las dos rutas seleccionadas, se les medirán las propiedades magnéticas de acuerdo con lo establecido en la sección 3.4.5. Primeramente, se hará una comparación de la magnetización de saturación de los compuestos seleccionados mediante el análisis de las curvas de histéresis a diferentes temperaturas. Finalmente, se analizarán las curvas Zero Field Cooling - Field Cooling por sus siglas en inglés (ZFC-FC) en el compuesto que tenga las mejores propiedades magnéticas.

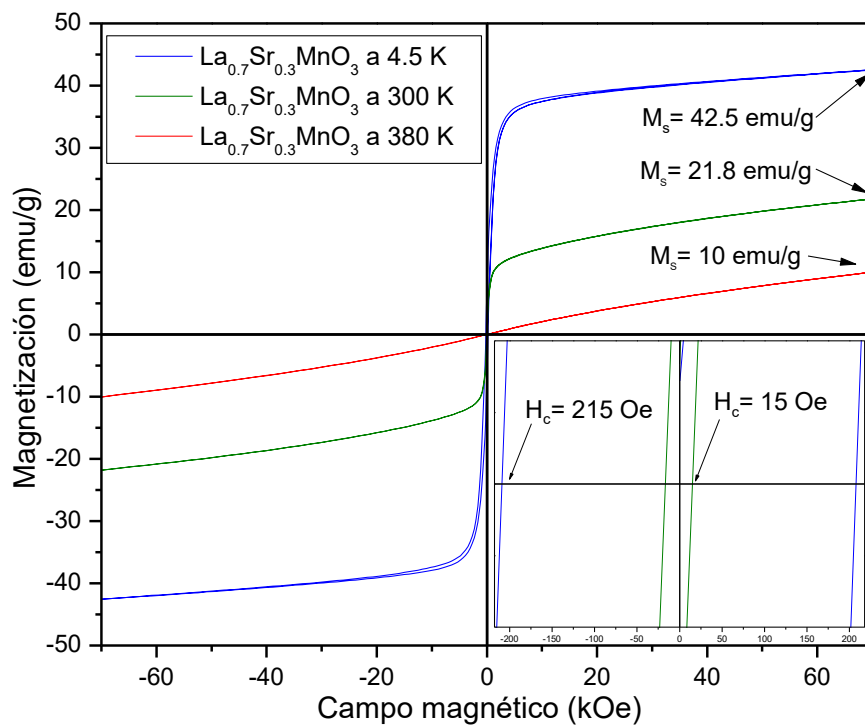


Figura 4.13 Curvas de histéresis magnética en el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenido usando urea a tres temperaturas diferentes (4.5, 300 y 380 K).

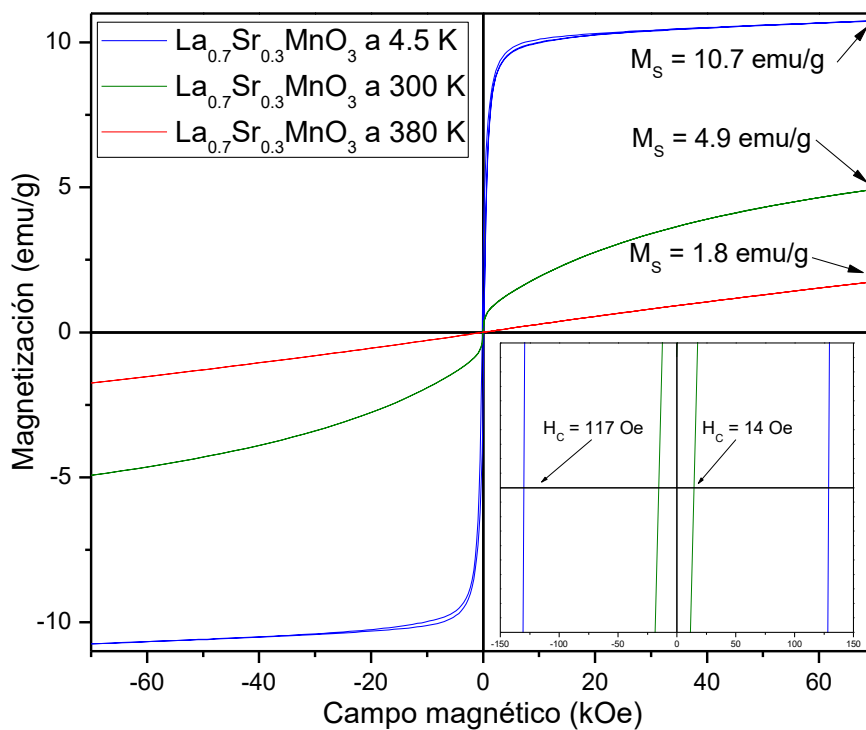


Figura 4.14 Curvas de histéresis magnética en el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenido usando glicina a tres temperaturas diferentes (4.5, 300 y 380 K).

En las figuras 4.13 y 4.14 se pueden apreciar las curvas de histéresis medidas en ambos compuestos seleccionados, de cada muestra se realizaron 3 medidas a diferentes temperaturas con el objetivo de conocer su comportamiento magnético a 4.5, 300 y 380 K. En ambas muestras podemos observar que a 4.5 K el compuesto tiene un comportamiento ferromagnético debido a la reducción de la energía de agitación térmica, provocando así que el ordenamiento en los momentos magnéticos del compuesto sea mayor, otorgando una mayor interacción entre cada partícula provocando una alineación hacia una dirección, dando como resultado una elevada magnetización, 42.5 emu/g para el compuesto obtenido con urea y 10.7 emu/g para el compuesto obtenido con glicina.

Cuando la temperatura es elevada a 300 K el comportamiento magnético cambia en los compuestos, ya que al aumentar la energía de agitación térmica esto provoca pérdidas en la magnetización por el efecto de desmagnetización térmica que sufren los materiales, 21.8 emu/g para el compuesto obtenido con urea y 4.9 emu/g para el compuesto obtenido con glicina. Además, como se puede observar que el grosor de la curva de histéresis es reducido, en el caso del compuesto obtenido por urea, la reducción del campo coercitivo (H_c) bajo de 215 Oe a 15 Oe; por otra parte, el compuesto obtenido con glicina tiene una reducción del H_c de 117 Oe a 14 Oe. Esta reducción del campo coercitivo se debe a que los compuestos presentan un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, esto se debe a que al tener un tamaño nanométrico en las partículas su energía de anisotropía es menor a la energía de agitación térmica por lo que los momentos magnéticos de las partículas empiezan a oscilar.

Cuando se aumenta la temperatura hasta 380 K los materiales sufren otro comportamiento magnético, estos materiales ya no presentan histéresis magnética debido a que presentan un comportamiento paramagnético, el cual se caracteriza por presentarse una línea recta al medir la magnetización en contra del campo en ambos sentidos, como se sabe que la energía de anisotropía es sumamente menor a comparación con la energía térmica resultando en un total desorden de los momentos magnéticos, por lo que se requerirá mucho campo magnético para poder alinear dichos momentos y obtener una magnetización neta en el material, lo cual se puede observar que a esa temperatura ya se sobrepasa la temperatura de Curie, el cual es la transición de un comportamiento ferromagnético a un comportamiento paramagnético en el material.

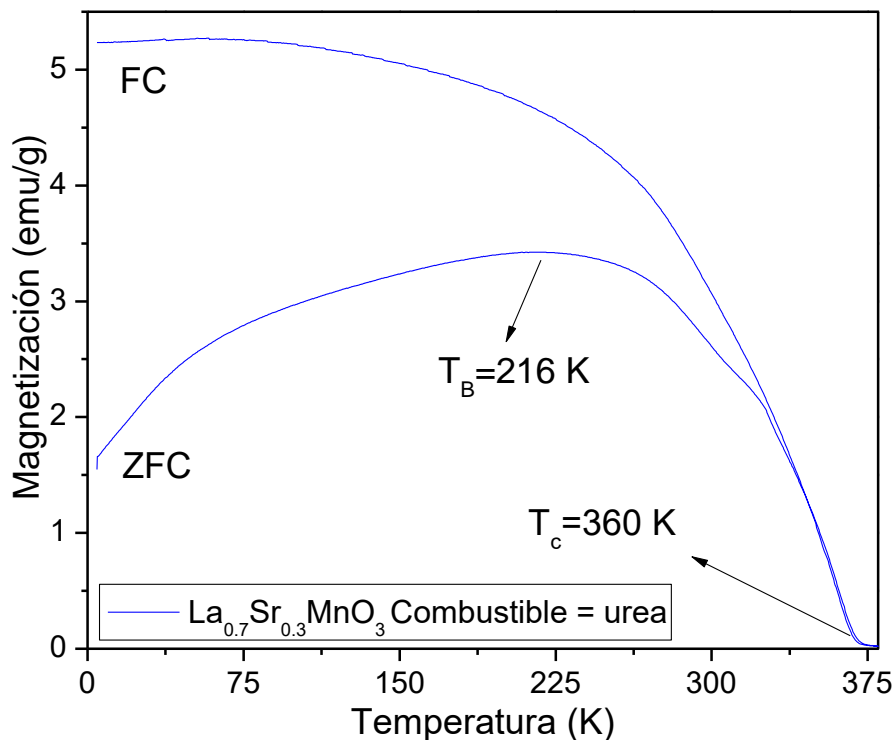


Figura 4.15 Análisis de la magnetización en función de la temperatura por medio de sus curvas ZFC-FC del compuesto obtenido con urea.

En la figura 4.15 se muestra la medición de las curvas ZFC-FC del compuesto obtenido con urea, este compuesto fue seleccionado ya que presenta las mejores propiedades magnéticas, lo cuales son una elevada magnetización y un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Con este análisis se podrá estimar la temperatura a la que sufre las transiciones magnéticas explicadas anteriormente en este mismo apartado (4.1.7).

La información que se puede extraer de esta gráfica es la temperatura a la cual hay un equilibrio entre la energía de agitación térmica y la energía de anisotropía, cuando este equilibrio se pierde, es decir, si hay mayor energía de agitación térmica el material tendrá un comportamiento superparamagnético; y cuando es menor dicha energía, este tendrá un comportamiento ferromagnético. A la temperatura que sucede dicho equilibrio se conoce como temperatura de bloqueo (216 K para el compuesto seleccionado), este se obtiene del punto máximo de la curva ZFC.

La otra temperatura que se puede determinar es la temperatura de Curie T_C , la cual nos indica que el material pasa de un comportamiento ferromagnético (superparamagnético en este caso) a un comportamiento paramagnético, y este se puede determinar en el punto donde las dos curvas ZFC-FC caen y el valor de la magnetización tiende a ser menor, por lo que este material tiene una temperatura de Curie de 360 K, la cual fue calculada mediante la derivada de la pendiente en la curva FC tal como lo reportan Thorat y colaboradores [31].

Se seleccionará la ruta de combustión usando urea como combustible, ya que por esta ruta se obtuvo un compuesto con alta pureza y mejor cristalinidad que la que se obtuvo con glicina, esto está ligado a sus propiedades magnéticas, el

compuesto obtenido usando glicina tiene propiedades magnéticas pobres debido a la baja cristalinidad del material y a las purezas que aún presenta; en cambio, el compuesto obtenido con urea presenta propiedades magnéticas mejores debido a su cristalinidad.

Estos resultados que se obtuvieron en las medidas magnéticas son similares a lo que se ha reportado, en cuanto al comportamiento, es decir que se obtuvo el compuesto con la misma T_c que reportan los demás autores consultados y también que estos compuestos presentan superparamagnetismo a temperatura ambiente, cabe resaltar que la magnetización de saturación conseguida por el compuesto obtenido con urea (21.8 emu/g) es mayor a la que se ha reportado del mismo compuesto pero obtenido usando ácido cítrico (14 emu/g) [29-33, 42, 43].

4.2 Síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ por combustión de solución

4.2.1 Difracción de rayos X en las muestras con sustitución de calcio

Con base en los resultados en la experimentación realizada se tomaron en cuenta las condiciones de síntesis con las cuales se obtuvo $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ con alta pureza y cristalinidad (relación combustible-precursores de 0.85 y un tratamiento térmico de 800 °C por 4 h) para obtener los compuestos propuestos con sustitución de estroncio por calcio en la estequiometría propuesta ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$). Los difractogramas que se presentan en la figura 4.16 corresponden a los compuestos elaborados siguiendo la estequiometría propuesta, los cuales tienen un valor en x de 0.03, 0.05, 0.07 y 0.09.

En la figura 4.16 se puede apreciar que se obtuvieron varias fases en cada compuesto sintetizado estas fases están identificadas utilizando las cartas cristalográficas usadas anteriormente. Dentro de las fases obtenidas podemos destacar que se obtiene la fase deseada, la cual está identificada con un cuadrado relleno correspondiendo a la misma estructura que forma $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ con ficha PDF 01-077-4031, sin embargo, dos fases secundarias fueron identificadas, con los círculos huecos, fue identificada la ficha PDF 00-

042-0343 correspondiendo al óxido de lantano y estroncio (La_2SrO_4); la segunda fase no deseada fue identificada con la ficha PDF 01-074-2430 correspondiendo al óxido de lantano (La_2O_3) y está indicada con los círculos rellenos en el difractograma.

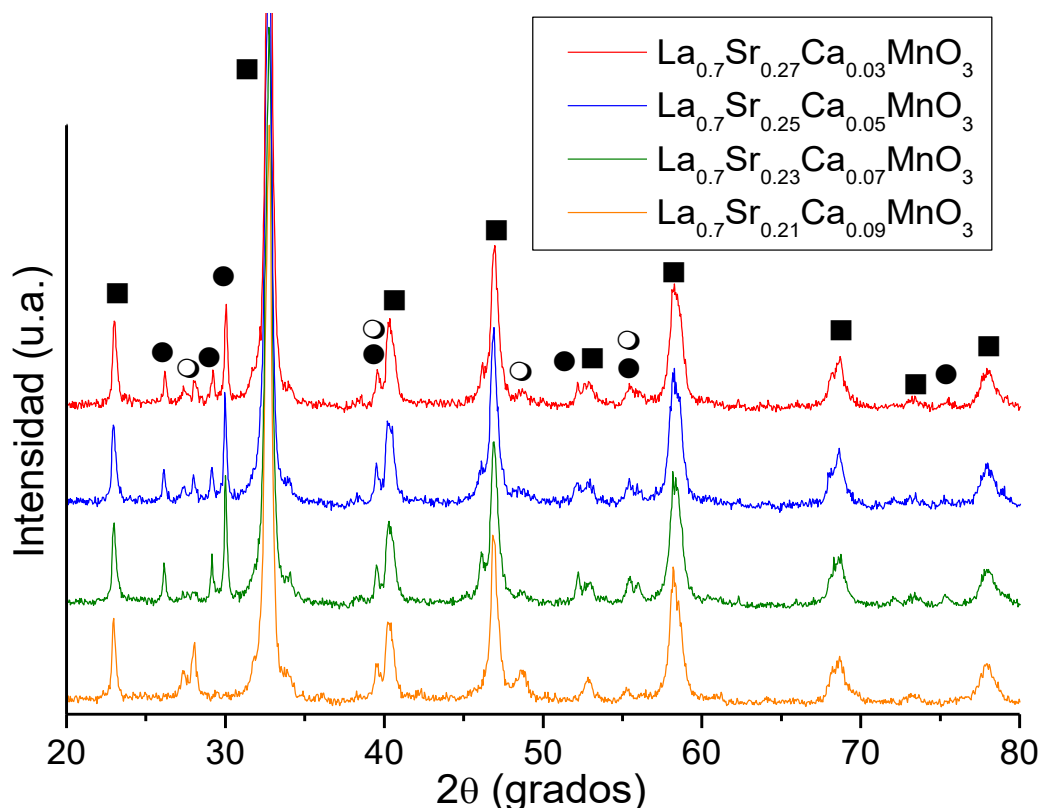


Figura 4.16 Patrones de difracción de rayos X de las muestras propuestas usando las condiciones de síntesis previamente establecidas ($\text{C/P} = 0.85$).

Como las condiciones establecidas anteriormente propician la formación de fases no deseadas en los nuevos compuestos propuestos, se trabajará en la modificación de la relación de combustible-precursores (C/P), ya que anteriormente se estableció que este es el parámetro que mayor tiene influencia en la formación de estas fases. Para realizar el siguiente análisis se seleccionó solo una muestra para llevar a cabo dicho estudio, la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_3$ se seleccionó ya que muestra la presencia de las dos fases

secundarias, las variaciones en la relación combustible-precursores se realizarán desde 0.85 e irá aumentando según la aparición de las fases secundarias sea nula o mínima.

En la figura 4.17 se muestran los difractogramas de la muestra seleccionada con variaciones en la relación C/P de 0.85, 0.95, 1.00, 1.10, 1.20 y 1.30, las muestras obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 800 °C por 4 h.

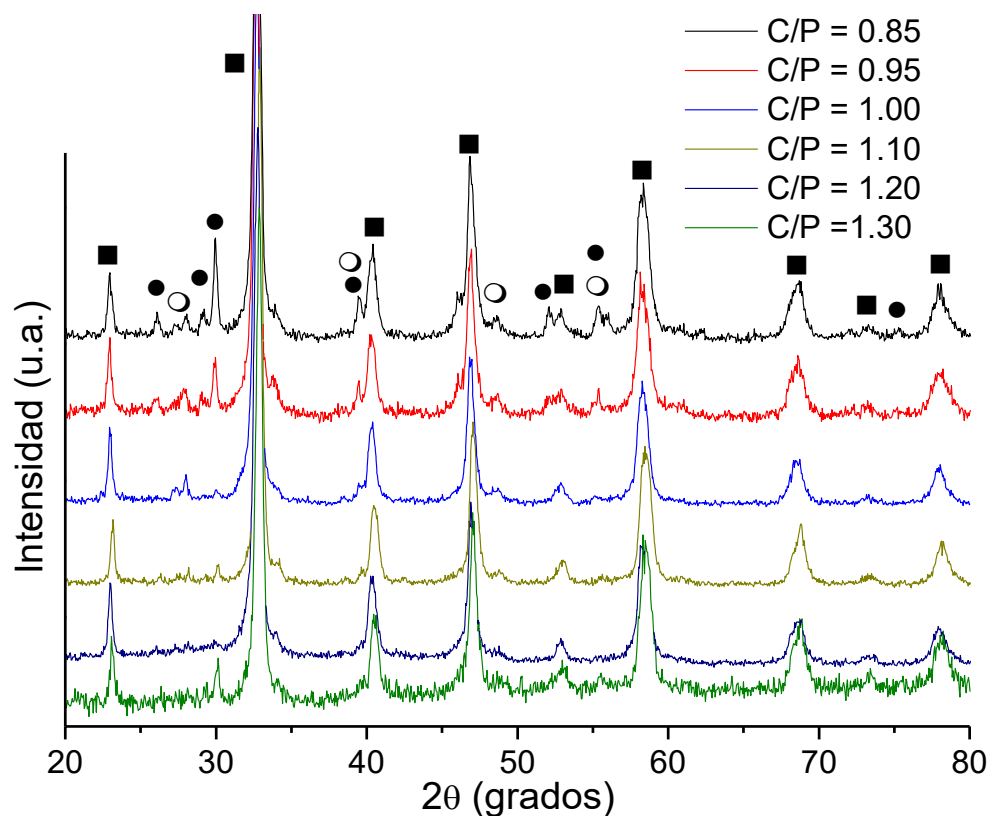


Figura 4.17 Patrones de difracción de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_3$ obtenida a diferentes relaciones de combustible precursores, todas fueron tratadas a 800 °C por 4 h.

En la figura 4.17 se puede apreciar que la fase deseada se forma en las condiciones propuestas (las señales están identificadas con el cuadrado relleno), sin embargo, las formaciones de las fases secundarias van desapareciendo conforme la relación de combustible aumenta (estas están identificadas con los círculos rellenos y huecos) esto se debe a que al momento de involucrar otro elemento

más en la estequiometría, se requiere entregar mayor energía al sistema para formar la estructura deseada con los elementos presentes. Debido a eso, al aumentar la cantidad de urea se favorece la formación del compuesto propuesto. Para seleccionar la relación combustible precursores adecuada se calculó la relación entre la señal más intensa de la fase secundaria (FS) entre la intensidad de la señal más intensa de la fase deseada (FD) esto nos arrojará un valor numérico, entre más pequeño sea este quiere decir que la presencia de la señal de interés es mayor que la fase secundaria. Los valores obtenidos en la relación de fases para el compuesto La_2O_3 para 0.85 fue de 0.183 y disminuyó hasta 0.027 para la relación 1.3. Sin embargo, los compuestos obtenidos con una relación combustibles precursores (C/P) 1.1 y 1.2 se obtuvo una relación de fase secundaria de 0.020 y 0.25 respectivamente, por lo que estas condiciones serán consideradas para la siguiente experimentación, la cual es la modificación del tratamiento térmico.

se puede observar en la figura 4.17 los compuestos obtenidos con una relación de combustible precursores aún presentan fases secundarias en una mínima proporción, para obtener la fase deseada sin impurezas se modificará el tratamiento térmico a 900 °C a 3 h, con el aumento de temperatura se favorecerá la difusión de la fase secundaria a la incorporación de esos elementos a la estructura deseada y además de que la cristalinidad será favorecida, por último, la duración del tratamiento térmico se disminuyó 1 h para compensar el aumento de temperatura para evitar el crecimiento del grano debido a la temperatura sometida.

En la figura 4.18 se muestra el difractograma de las dos muestras sintetizadas

con una relación C/P de 1.10 y 1.20 a un tratamiento térmico de 900 °C por 3 h.

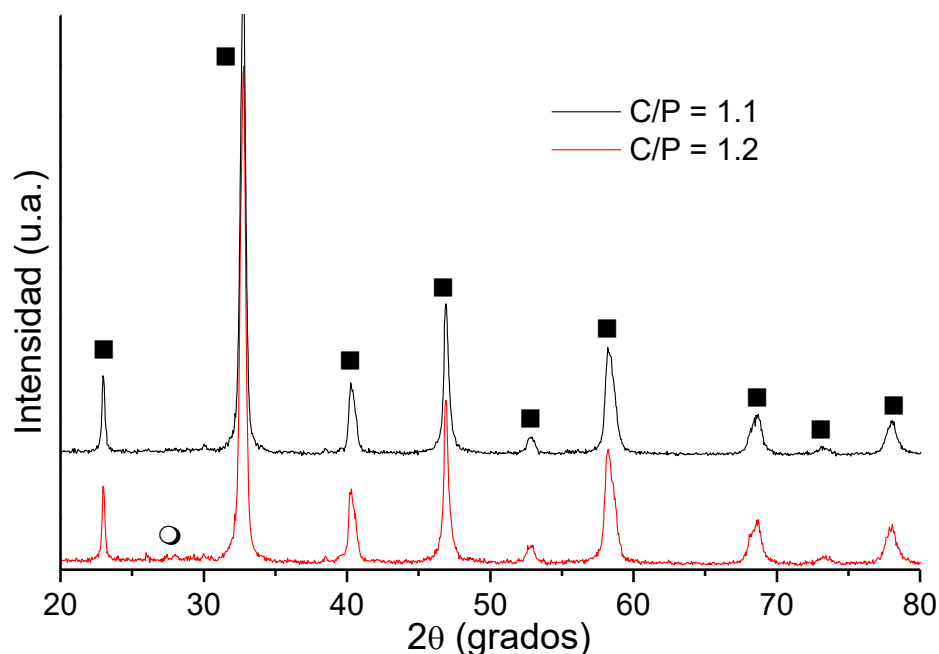


Figura 4.18 Muestras seleccionadas para el nuevo tratamiento térmico propuesto.

Con el nuevo tratamiento térmico propuesto se logró obtener el compuesto deseado sin fases secundarias con las condiciones de síntesis de 1.1 en relación C/P sometiendo el polvo obtenido a un tratamiento térmico a 900 °C por 3 h. Cabe resaltar que el compuesto obtenido con una relación (C/P) de 1.2 aún presentó presencia de La_2SrO_4 . Este tratamiento térmico provocó la formación del óxido con una elevada cristalinidad y pureza, a consecuencia de esto, se usarán las condiciones propuestas para la obtención de las perovskitas faltantes por elaborar.

El conjunto de difractogramas que se encuentran en la figura 4.19 corresponden a los compuestos con sustitución de calcio en sus distintas estequiometrias propuestos ($X = 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09).

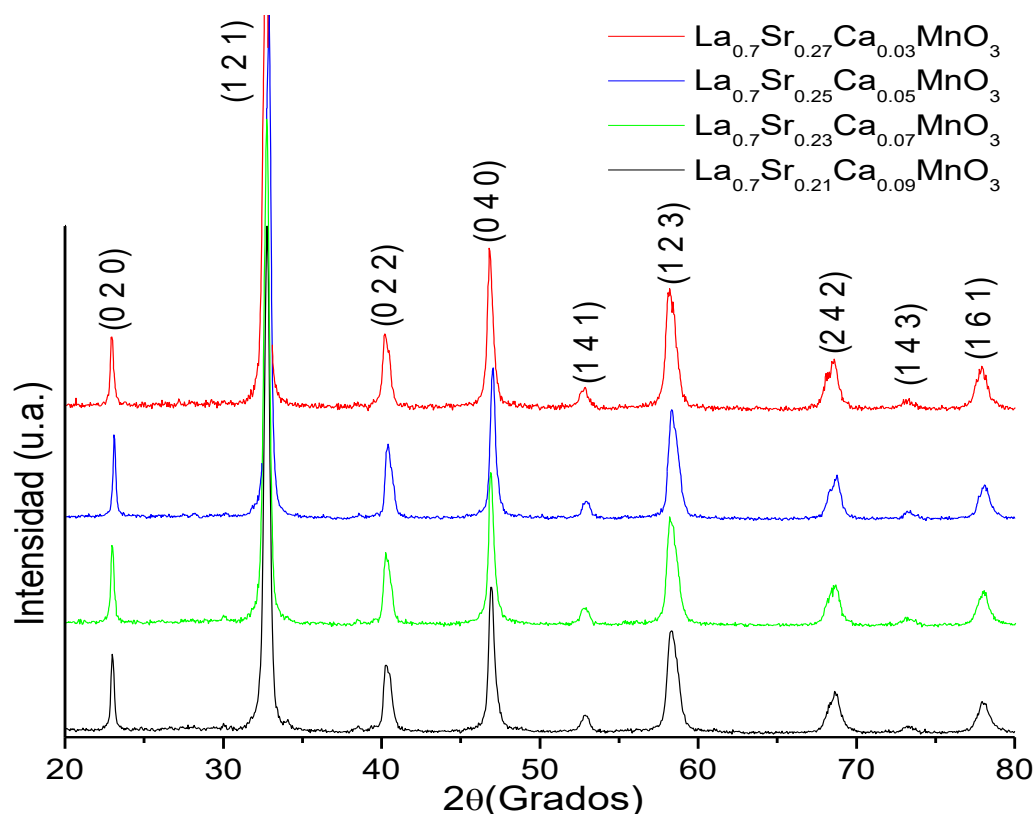


Figura 4.19 Difractogramas correspondiente a los compuestos propuestos obtenidos a una relación C/P 1.1 sometido a un tratamiento térmico de 900 °C por 3 h.

En la figura anterior (4.19) se observa que las señales obtenidas corresponden a los planos de la estructura cristalina del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ basándose en la carta cristalográfica PDF 01-077-4031, sin embargo, a causa de la sustitución de calcio en la estructura se puede observar un desplazamiento en 2θ en las reflexiones medidas, la señal donde se medirá este desplazamiento es en el plano (1 2 1), la señal más intensa, además con esta se señal se predice el tamaño del grano usando la ecuación de Scherrer de acuerdo con la fórmula usada en la sección 4.1.4. Los valores de desplazamiento para cada compuesto con sustitución en $x = 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09 son $32.68^\circ, 32.84^\circ, 32.73^\circ$ y 32.70° respectivamente. Los difractogramas obtenidos se analizaron en el programa WinPlotr del FullProof Suite ToolBar® con el objetivo de predecir los parámetros

de red de la celda unitaria para los compuestos establecidos, el análisis consistió en indicarle al programa el ángulo 2θ de cada reflexión obtenida y al momento de correr la rutina del programa nos arroja como resultado los parámetros de red y el sistema cristalino correspondiente a la celda unitaria, de esta manera se mostrará el efecto que tiene la sustitución de calcio en la celda unitaria, los parámetros de red obtenidos para cada compuesto y su tamaño de grano se encuentran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Parámetros de red de los compuestos elaborados con distintas sustituciones de calcio y el tamaño de grano calculado por medio de la ecuación de Scherrer.

Sustitución	Parámetro a (Å)	Parámetro b (Å)	Parámetro c (Å)	Ángulos $\alpha=\beta=\gamma$	Volumen de celda (Å ³)	Simetría	Tamaño de grano (nm)
X = 0.00	3.8681	2.7407	2.7321	90°	28.96	ortorrómbica	17.40
X = 0.03	3.8763	2.7376	2.7344	90°	29.02	ortorrómbica	21.17
X = 0.05	3.8521	3.8719	2.7413	90°	40.89	ortorrómbica	21.84
X = 0.07	3.8752	2.7342	2.7447	90°	29.08	ortorrómbica	20.50
X = 0.09	3.8745	2.7334	2.7407	90°	29.03	ortorrómbica	20.15

En la tabla superior (Tabla 4.1) se puede observar que al sustituir el estroncio por calcio en la estructura se producen modificaciones en sus tres ejes, esto es debido a que el sitio donde son acomodados los átomos del sitio A como (La, Sr y Ca) se acomodan en los vértices de la estructura modificando así la estructura, lo que se puede resaltar es que prácticamente se mantiene el volumen de la celda en los compuestos, salvo el compuesto con $x = 0.05$ que sufrió una expansión en su celda unitaria ampliando el volumen, lo interesante que se puede discutir de estos resultados es que al mantenerse el volumen de la celda, la única deformación que se logró fue del octaedro interno de la celda, ya que al modificar

las distancias entre los ejes se modifican los ángulos del octaedro de la celda provocando su inclinación del mismo dentro de la misma celda. Dicha inclinación del octaedro MnO_6 en la estructura provocara los cambios en las propiedades magnéticas que estamos buscando como lo es la temperatura de Curie como lo reporta Phong y colaboradores [46] estudiando las propiedades magnéticas en el siguiente compuesto $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_x\text{Ca}_{0.2-x}\text{MnO}_3$ donde analizan las dimensiones y volumen de la celda unitaria para relacionarla con el mecanismo del doble intercambio y al modificar los ángulos del octaedro se provocará un cambio en la temperatura de Curie.

4.2.2 Análisis infrarrojo de las muestras

En este análisis se realizó con el objetivo de verificar la pureza de los nuevos compuestos elaborados, se realizó igual que en la sección 4.1.5 donde se compara un compuesto obtenido con glicina y otro con urea. Se midió el espectro infrarrojo de los 4 compuestos el cual se encuentra en la figura 4.20.

En la figura 4.20 se aprecia que no hay una formación de algún tipo de carbonato como residuo, como previamente se identificó el carbonato de estroncio en la sección 4.1.5. En este análisis se realizó nueva mente en la región de 600 a 4000 cm^{-1} para corroborar la pureza de las muestras obtenidas, es decir, la formación de carbonato de calcio, ya que como se usó una sal de calcio para la reacción de combustión había la posibilidad de que se formara CaCO_3 y este no se incorpore a la estructura deseada. Se sabe que el carbonato de calcio presenta unas bandas de absorción en el infrarrojo a un número de onda de 1394 y 871 cm^{-1}

[47]. Como no se observó alguna banda de absorción correspondiente a algún carbonato, se asume que el calcio utilizado en la reacción si se incorpora en la estructura. Además, se observa una banda incompleta con un número de onda alrededor de los 600 cm^{-1} , en dicho rango se presenta una vibración entre el manganeso y oxígeno que forman el octaedro dentro de la celda unitaria, esta banda de vibración también es presente en las espinelas donde Mohammad y colaboradores por medio de FTIR identifican la banda de las vibraciones octaédricas formadas en la estructura de la espinela que ellos reportan [45].

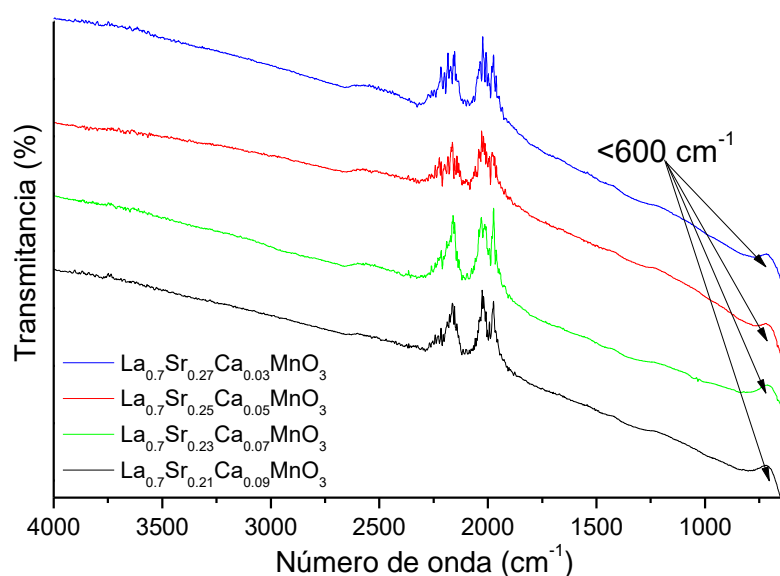


Figura 4.20 Espectro infrarrojo de los compuestos obtenidos mediante combustión.

4.2.3 Análisis morfológico y elemental de los compuestos obtenidos

Como parte del análisis de los compuestos elaborados es conocer la morfología y composición elemental de las muestras obtenidas. En primer lugar

se midieron 30 partículas en cada muestra para obtener una distribución de tamaños en cada muestra, su promedio y su desviación estándar, todas las muestras fueron preparadas sobre un sustrato de aluminio donde se suspendió una porción de las partículas en etanol para tratar de separar las partículas y depositar una gota sobre el sustrato para posteriormente someterlo a calentamiento 80 °C para evaporar el etanol en las figuras de la 4.21 a la 4.24 se muestra la micrografía más significativa de toda la serie de micrografías tomadas; además, en cada imagen se encuentra indexado la gráfica correspondiente a la distribución de tamaños de las partículas medidas, el tamaño promedio y su desviación estándar; además, en las micrografías se logra observar aglomerados de partículas atraídos magnéticamente con una morfología esférica.

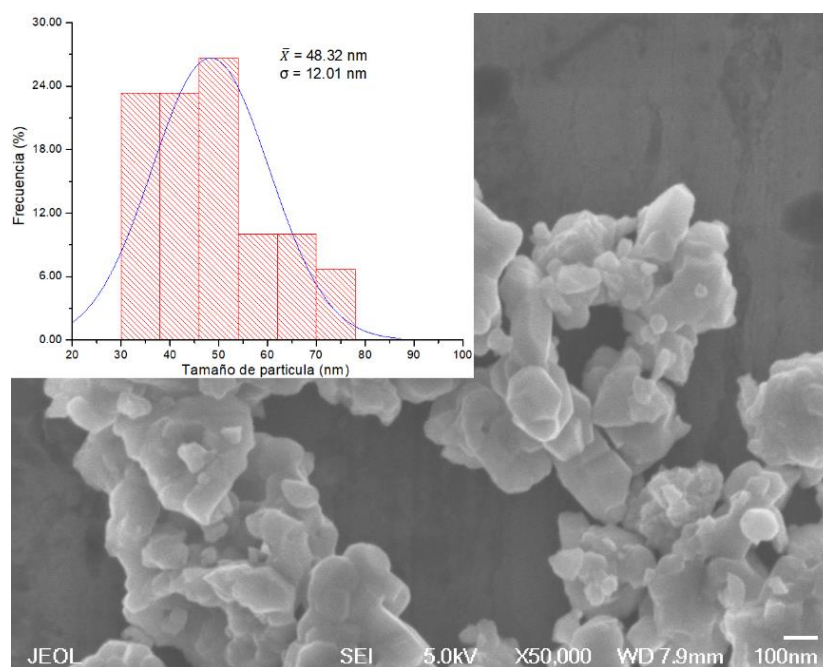


Figura 4.21 Micrografía SEM de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ con su distribución de tamaño.

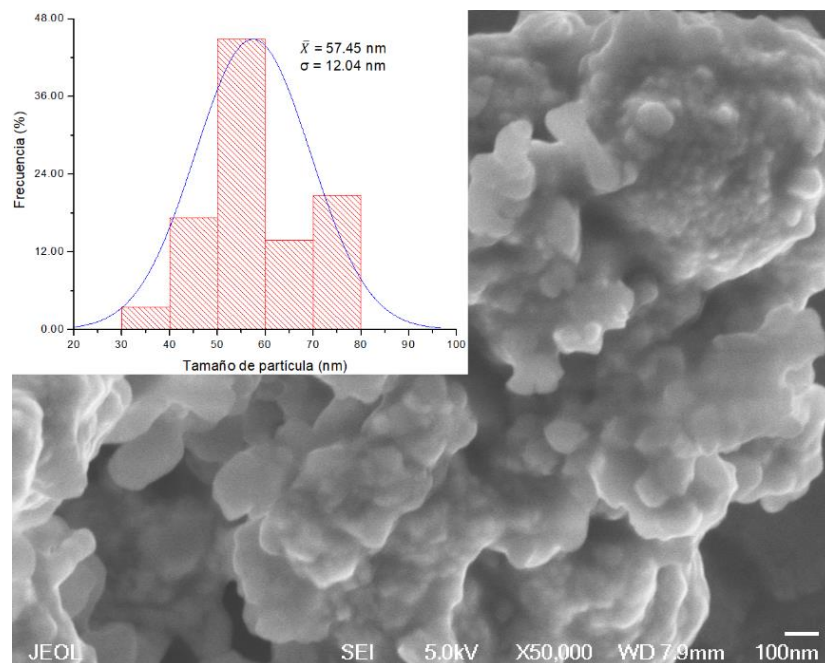


Figura 4.22 Micrografía SEM de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ con su distribución de tamaño.

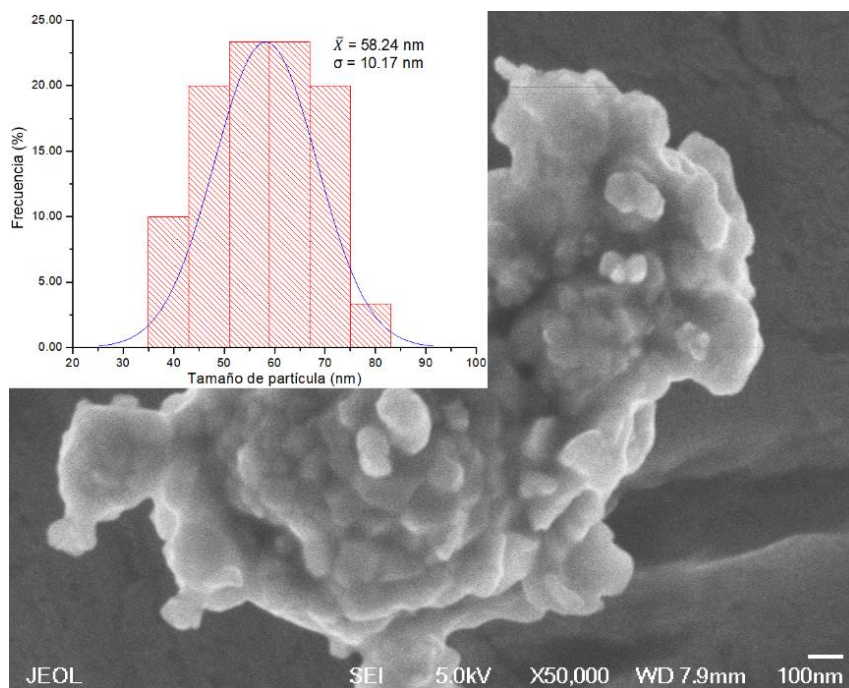


Figura 4.23 Micrografía SEM de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_3$ con su distribución de tamaño.

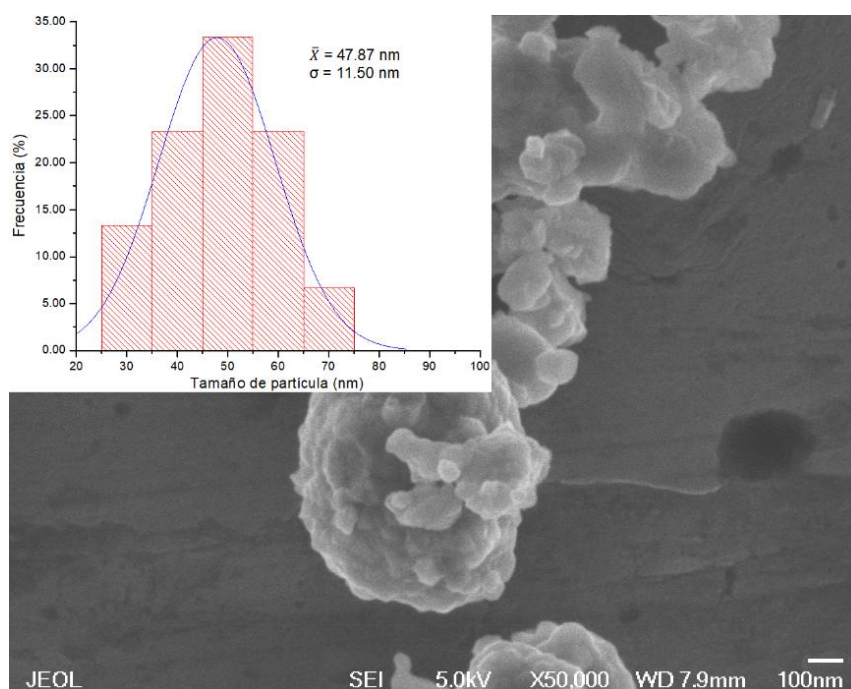


Figura 4.24 Micrografía SEM de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ con su distribución de tamaño.

Como se puede observar en las cuatro figuras anteriores, la distribución de tamaños es muy similar entre las 4 muestras teniendo una distribución de tamaños entre 30 y 80 nm siendo mayoritario los tamaños entre 50 y 60 nm para todos los compuestos, basándose en su promedio y la distribución normal de las partículas medidas (curva azul), comparando estos tamaños medidos con el promedio de 48 nm con una distribución de tamaño entre 34 y 63 nm de las partículas del compuesto anteriormente elaborado ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$), se observó un efecto en el aumento de tamaño de las partículas debido al aumento del tratamiento térmico para obtener los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ en sus 4 diferentes proporciones. Los tamaños que se reportaron en este estudio están dentro del rango y son comparables en la que se han reportado por Thorat y colaboradores que obtienen tamaños entre 50 y 60 nm utilizando glicina como combustible [31]; incluso reporta Shinde y colaboradores tamaños entre 30 y 40

nm utilizando alcohol polivinílico [30].

4.2.3.1 Análisis elemental en compuestos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Se realizó la medición de los espectros de energía dispersiva de rayos x (EDXS) por sus siglas en inglés, en la siguiente figura (4.25) se identifica las bandas de emisión de energía de acuerdo con los elementos presentes en la muestra de acuerdo con la radiación que emiten los elementos según la capa que es excitada en cada átomo como la capa K, M y L.

El barrido en energía se hizo desde 0 hasta 7 keV lo cual es energía suficiente para provocar la excitación y emisión de rayos X de los elementos en cuestión.

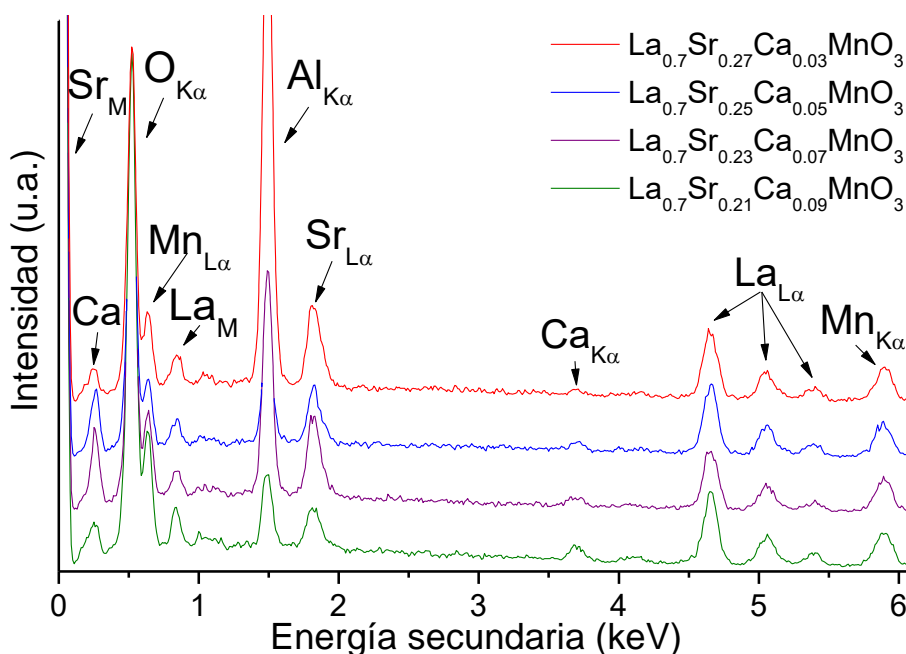


Figura 4.25 Espectro EDS de los compuestos elaborados con composición $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

En la imagen anterior (figura 4.25) se puede identificar la presencia de lantano, estroncio, manganeso y oxígeno tal como se analizó en la sección 4.1.6, sin embargo, en este análisis el elemento de interés es el calcio, como se puede

apreciar en los 4 espectros se logró identificar el calcio por medio de sus energía características ($K_{\alpha} = 3.69$ keV, $L_{\alpha} = 0.34$ keV), lo que quiere decir que nuestros materiales elaborados dentro de su composición elemental se encuentra el calcio. Cabe resaltar que en los espectros se identifica el aluminio ($K_{\alpha} = 1.48$ keV) debido a que el porta muestras donde se preparó el material para el análisis es una lámina de aluminio.

4.2.4 Propiedades magnéticas en $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

En este segmento se analizarán las propiedades magnéticas con respecto a la sustitución de calcio elaborada en los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Como ya se conoce la estructura, morfología y los elementos que componen los compuestos sintetizados se analizaron las propiedades magnéticas de las perovskitas obtenidas.

En primer lugar, se analizarán las propiedades magnéticas de los 4 compuestos (figura 4.26, 4.27, 4.28 y 4.29) obtenidos con diferente proporción de calcio a tres temperaturas (4.5, 300 y 380 K). Posteriormente se analizará la temperatura de Curie de los compuestos obtenidos mediante el análisis de las curva FC de las medidas ZFC-FC desde 4.5 hasta 380 K (figura 4.30 y 4.31). Finalmente, se comparará la magnetización de saturación y la temperatura de Curie entre los compuestos con sustitución de calcio, con el compuesto obtenido en la sección 4.1 y se comparó con lo que se ha reportado hasta el momento con la literatura.

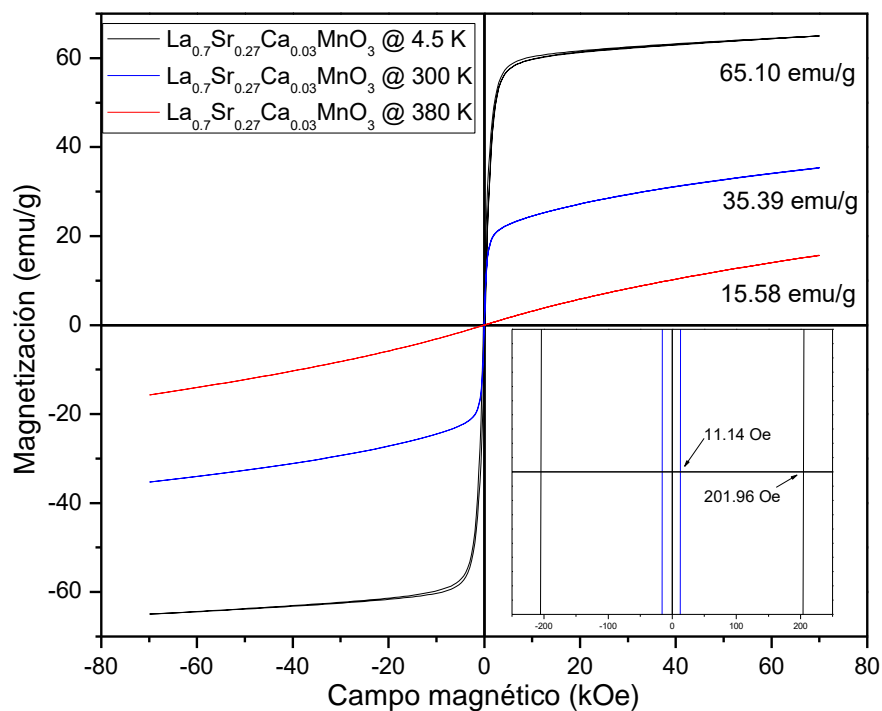


Figura 4.26 Curvas de histéresis del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ a 4.5, 300 y 380 K presentando tres comportamientos magnéticos.

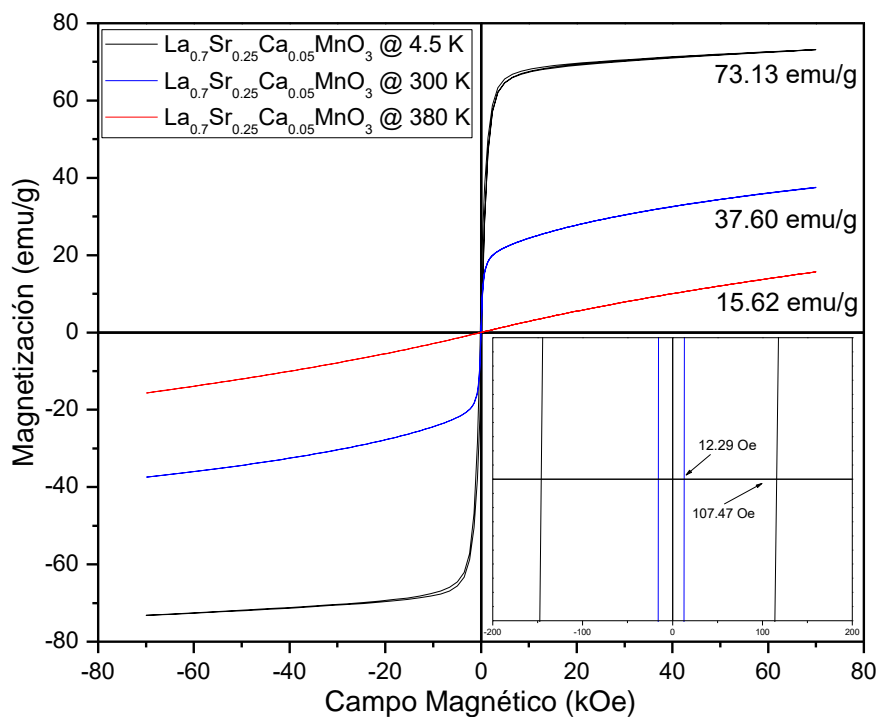


Figura 4.27 Curvas de histéresis del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ a 4.5, 300 y 380 K presentando tres comportamientos magnéticos.

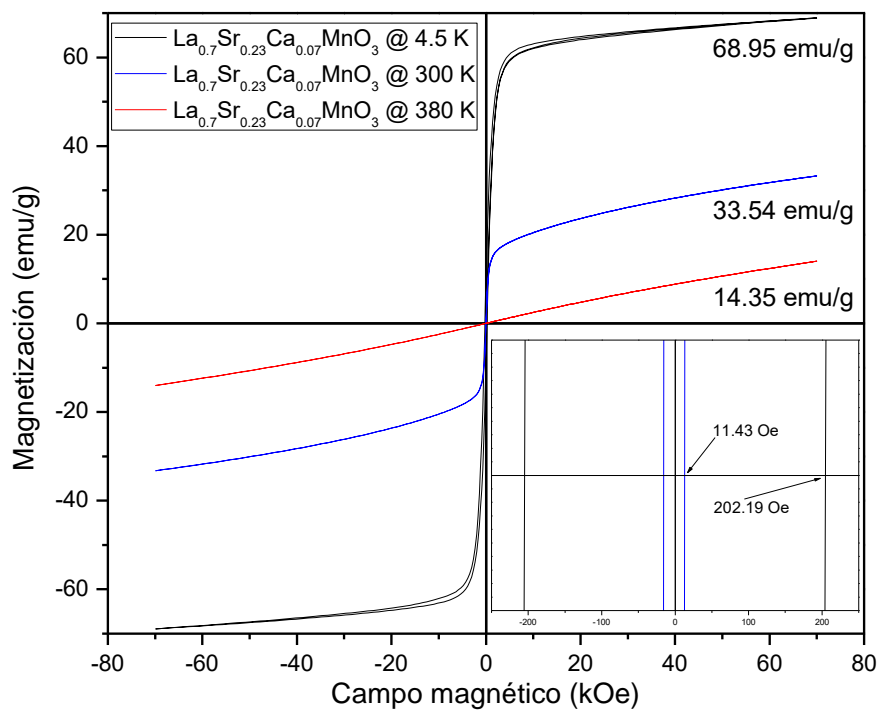


Figura 4.28 Curvas de histéresis del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_3$ a 4.5, 300 y 380 K presentando tres comportamientos magnéticos.

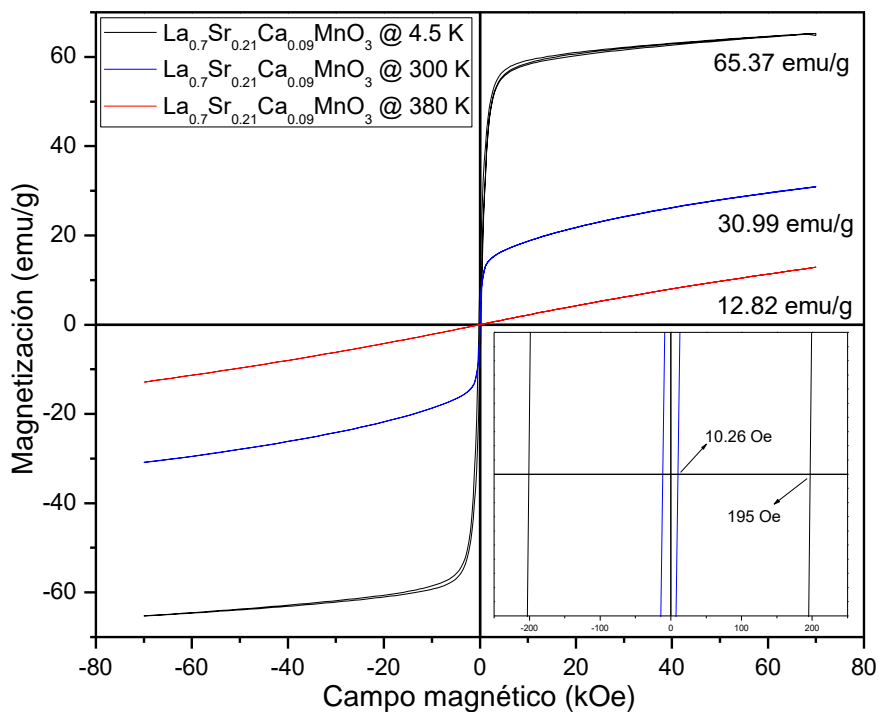


Figura 4.29 Curvas de histéresis del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ a 4.5, 300 y 380 K presentando tres comportamientos magnéticos.

En las cuatro figuras anteriores se observa que los compuestos presentan las típicas curvas de histéresis de un material ferro magnético a 4.5 K teniendo un campo coercitivo (H_c) alrededor de los 200 Oe; en cambio, cuando la temperatura es aumentada a 300 K se sufre una transición de comportamiento magnético (superparamagnético) donde los compuestos tienen un H_c alrededor de 10 Oe esto es un fenómeno característico de los materiales superparamagnéticos (un bajo o nulo campo coercitivo). Por último, a 380 K los compuestos elaborados ya presentan un comportamiento paramagnético ya que la forma de curva tiende a ser una línea recta con una baja magnetización, el motivo de estas transiciones magnéticas ya se explicó en la sección 4.1.7.

Ahora en el grafico 4.30 se muestran solo las curvas FC (field cooling) de las curvas ZFC-FC de los compuestos elaborados para estimar la temperatura de Curie, las cuales serán derivadas (figura 4.31) para estimar de manera más certera la temperatura de transición T_C .

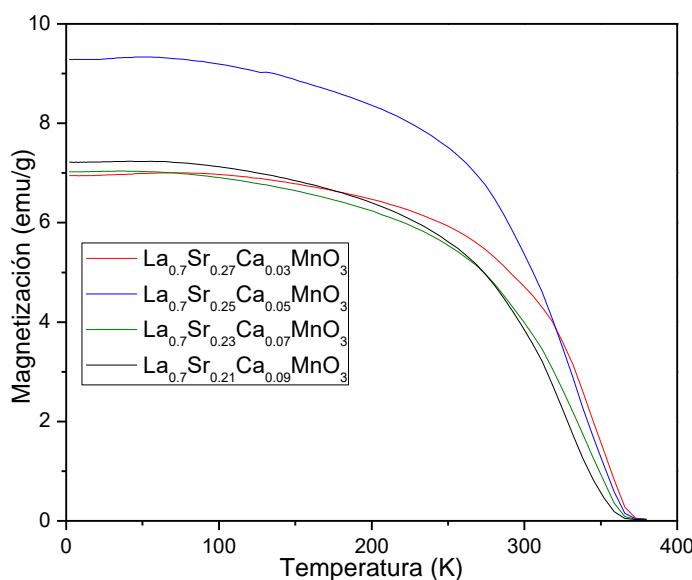


Figura 4.30 Curvas Field Cooling (FC) de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ desde 4.5 hasta 380 K a un campo magnético constante de 100 Oe.

En las curvas FC de los compuestos obtenidos se aprecia que al sustituir calcio en la estructura tiene un efecto como reductor de la temperatura de Curie ya que se observa que al incrementar la concentración de calcio hay un corrimiento de la magnetización a la izquierda (a temperaturas más bajas) donde su valor tiende a cero, esto quiere decir que la temperatura a la cual se da el cambio de comportamiento magnético ira bajando al incrementar la concentración de calcio. En la siguiente figura (4.31) se estima el valor de la temperatura de Curie a partir de las curvas mostradas anteriormente (figura 4.30).

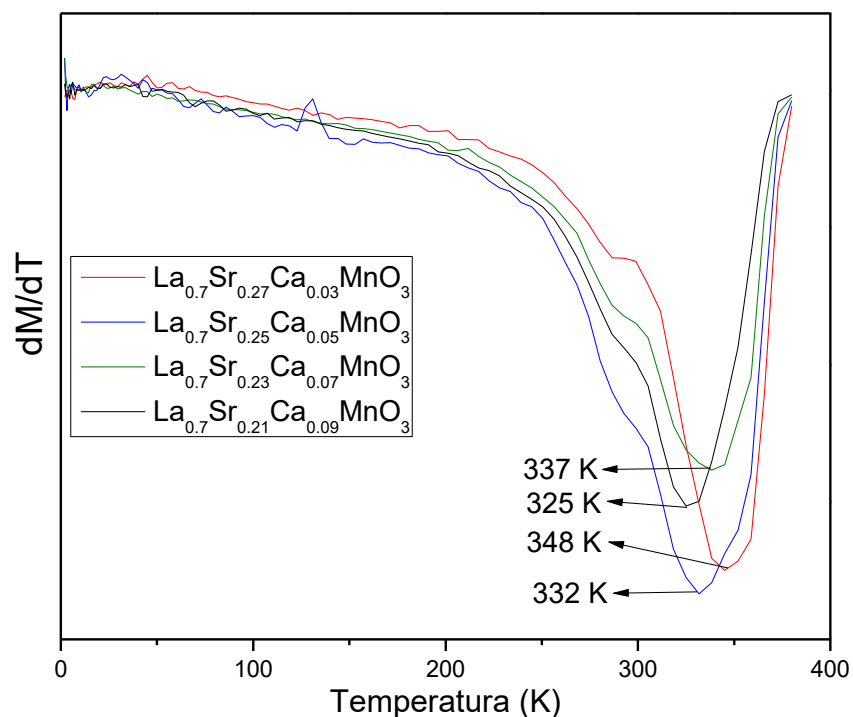


Figura 4.31 Derivada de las curvas FC de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ para calcular la T_C .

En la figura anterior (4.31) se estimó el valor de la temperatura de Curie (T_C) por lo que se confirma que al aumentar el calcio la T_C decrementa, para un mejor análisis de las propiedades magnéticas, todos los valores se compraran en una tabla (Tabla 4.2)

Tabla 4.2 Comparación de las propiedades magnéticas de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con valor de $x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09

Sustitución	Magnetización a 300 K (emu/g)	Magnetización a 380 K (emu/g)	Temperatura de Curie		Volumen de celda (\AA^3)
			Kelvin	Celcius	
X = 0.00	21.80	10.00	360	87	28.96
X = 0.03	35.39	15.58	348	75	29.02
X = 0.05	37.60	15.62	332	59	40.89
X = 0.07	33.54	14.35	337	64	29.08
X = 0.09	30.99	12.82	325	52	29.03

En la tabla anterior podemos observar cómo influye el calcio en la estructura de las perovskitas y también como modifica las propiedades magnéticas. En primer lugar, se comparó la magnetización máxima que obtiene cada compuesto a 300 y 380 K, cabe resaltar que el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00$) al ser comparado con los demás compuestos ($x = 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) tiene una menor magnetización, ya que estos se obtuvieron a condiciones diferentes (900 °C por 1 h) como se detalla en la sección 4.2.1 y como resultado obtuvieron una mayor cristalinidad, es debido a eso que los compuestos con sustitución de calcio tienen mayor magnetización que el compuesto sin calcio. Sin embargo, los compuestos con sustitución de calcio presentan una reducción de la magnetización máxima conforme el calcio aumenta en la estructura, lo cual este comportamiento se puede observar a 300 y a 380 K. Cabe resaltar que el compuesto con sustitución $x = 0.05$ tiene una mayor magnetización, este comportamiento está relacionada con su deformación ya que el análisis realizado en la sección 4.2.1 se determinó que su volumen de celda unitaria es mayor que las restantes, influyendo en los mecanismos del doble intercambio resultando en

el aumento de la magnetización.

Al comparar la temperatura de Curie (T_C) entre los compuestos elaborados se puede observar que al incrementar la concentración de calcio en la estructura tiene como efecto la reducción de la T_C , esta reducción varió desde 360 K (para $x = 0.00$) hasta 325 K (para $x = 0.09$), de igual manera el compuesto con valor de $x = 0.05$ se sale de la tendencia debido a su deformación ya que el calcio como dopante causa una deformación en la estructura modificando así la T_C , pero en este caso como se obtuvo una deformación mayoritaria, la T_C de dicho compuesto resultó ser menor que el compuesto con valor de $x = 0.07$ saliendo de la tendencia.

La magnetización obtenida comparada con reportes ya publicados se sabe que los compuestos con sustitución de calcio tienen mayor magnetización que el compuesto ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) que se obtuvo usando ácido cítrico como combustible. Al comparar los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ realizaron en esta investigación y al compararlos con reportes actuales encontramos que resultan tener una mayor magnetización de saturación a 300 K, ya que Salili y colaboradores elaboran la perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ T_C aproximada a los 320 K (47 °C) teniendo una MS de ~11 emu/g [38]; para el caso de Shlapa y colaboradores. realizaron los compuestos $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ con valores de $y = 0$ hasta 0.1 con incrementos de 0.02, la temperatura más cercana al rango terapéutico fue cuando $y = 0.02$ teniendo una T_C de 326 K (53 °C) y una magnetización de saturación de 12 emu/g [39]. El compuesto elaborado en esta investigación $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ tiene una T_C de 325 K (52 °C) y una magnetización de saturación de 30.99 emu/g. La elevada magnetización obtenida

en $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ a comparación de los reportes previos resulta favorable ya que el compuesto al tener una elevada magnetización indica que tiene una elevada susceptibilidad magnética por lo que al aplicarlo en hipertemia magnética este compuesto tendrá un mayor calentamiento debido a su alta magnetización.

4.3 Recubrimiento de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con amino silano

4.3.1 Selección de técnicas para comprobar la presencia de recubrimiento en las muestras

Los últimos objetivos del proyecto consisten en recubrir los compuestos elaborados y comprobar que estos están recubiertos por medio de una caracterización adecuada, en los siguientes apartados se utilizaron una serie de técnicas de caracterización para comprobar que el amino silano está recubriendo los compuestos elaborados.

En primer lugar, se analizaron reportes actuales donde discuten mediante técnicas de microscopía, termogravimétricas y magnéticas la presencia del recubrimiento (amino silano) en los materiales que ellos elaboran. Cabe resaltar que en los reportes mencionados ellos emplean el compuesto (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES) y en esta investigación 3-(2-aminoetilamino) propil-trimetoxisilano (AEPTMS), sin embargo, ambos compuestos forman el recubrimiento denominado amino silano en la superficie del material. Para caracterizar o comprobar que las partículas elaboradas presentan el recubrimiento de amino silano se realizarán los mismos estudios que los reportes

emplean para comprobar la presencia de dicho recubrimiento en las perovskitas elaboradas.

4.3.2 Incremento del tamaño a causa del recubrimiento

Una de las principales técnicas para corroborar el recubrimiento es por medio de microscopia, dado que el recubrimiento tiene una menor densidad electrónica que el óxido elaborado, con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) se podrá diferenciar entre la partícula y el recubrimiento dado a su diferencia de densidades por lo que el recubrimiento se verá más claro y la partícula más oscura.

Sosa y colaboradores en 2018 obtuvieron partículas de magnetita recubiertas con amino silano usando APTES ellos lograron dispersar las partículas apreciándose claramente en la superficie de la partícula se encuentra el recubrimiento y logran medirla teniendo un grosor de 2.9 nm (figura 4.32) [48].

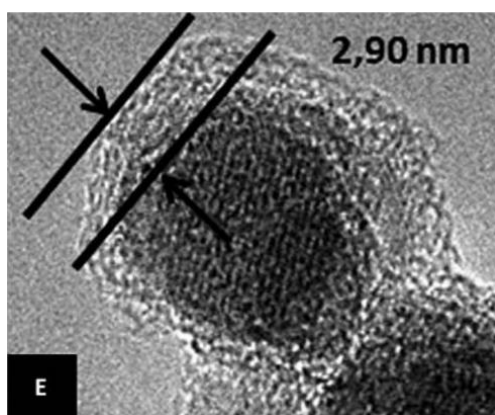


Figura 4.32 Micrografía TEM que obtuvieron Sosa y colaboradores de la magnetita recubierta con APTES [48].

Para corroborar el recubrimiento se analizó el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ recubierto con amino silano (AEPTMS) con ayuda de un microscopio electrónico de transmisión, por lo que se logra apreciar el recubrimiento al hacer una magnificación de 620000X con un voltaje aplicado de 300 kV, en la figura 4.33 se aprecia la micrografía tomada del compuesto antes mencionado.

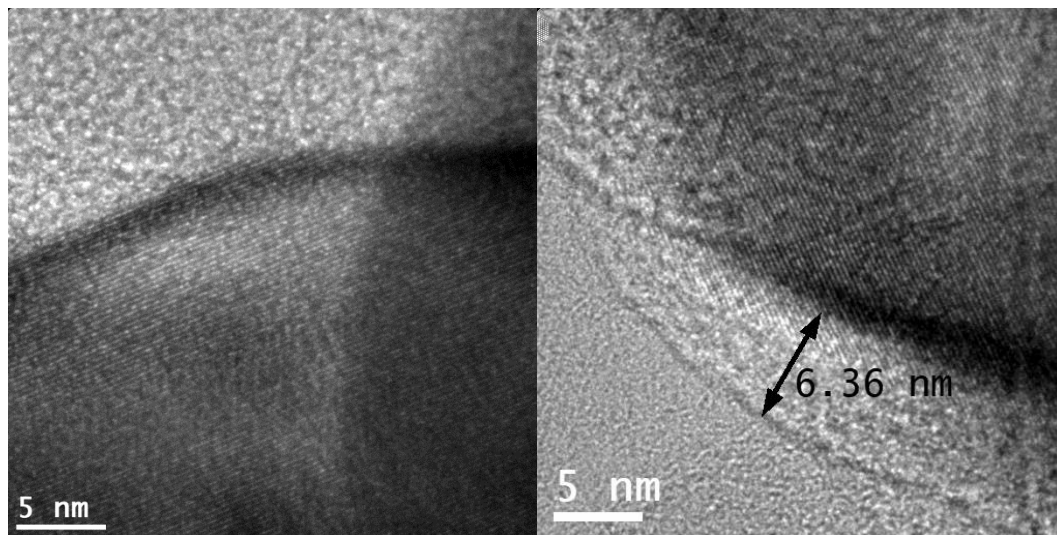


Figura 4.33 Micrografía TEM del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ sin y con recubrimiento donde se aprecia el recubrimiento por AEPTMS.

El grosor estimado del recubrimiento es de aproximadamente 6.36 nm por lo que aumentaría el radio 6 nm de las partículas por lo que incrementaría 12 nm más si se mide el diámetro de cada partícula, además, cabe mencionar que el sistema presenta una arquitectura tipo núcleo coraza.

En las figuras 4.34, 4.35, 4.36, 4.37 y 4.38 se tomaron imágenes por microscopio electrónico de barrido (SEM) de las partículas recubiertas con AEPTMS $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09), donde se midieron 30 partículas de cada compuesto y se elaboró su distribución de tamaño, en la tabla 4.3 se compara los tamaños de partícula de cada compuesto con y sin recubrimiento.

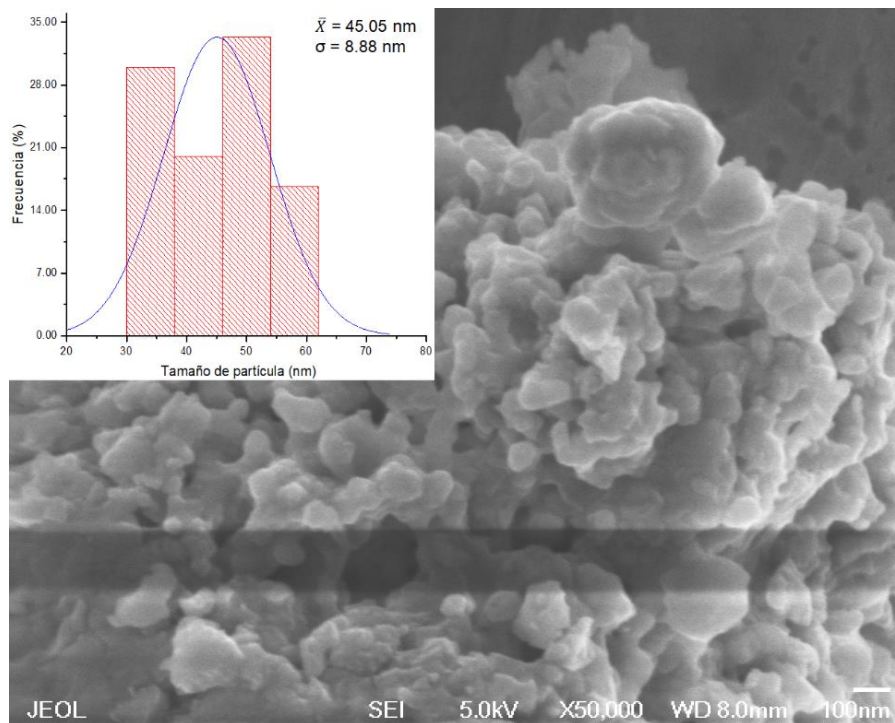


Figura 4.34 Micrografía SEM y distribución de tamaños de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ recubierta con amino silano.

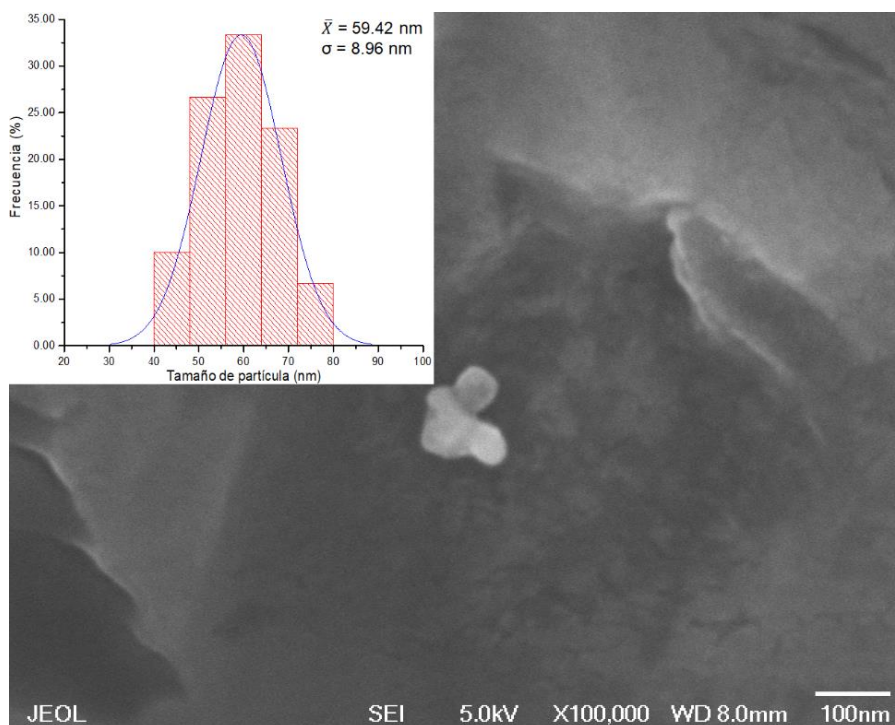


Figura 4.35 Micrografía SEM y distribución de tamaños de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ recubierta con amino silano.

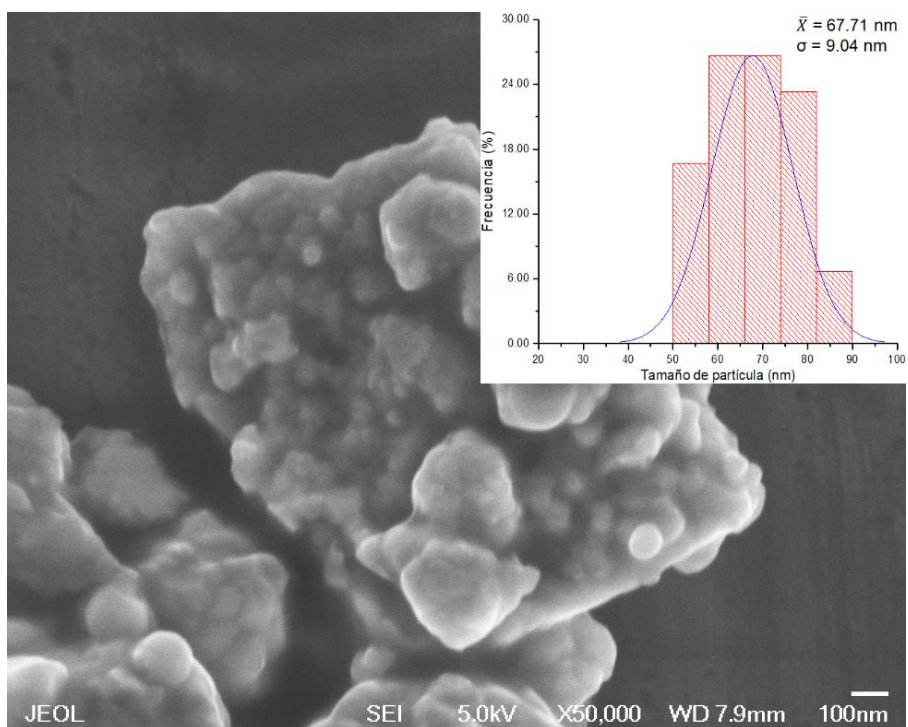


Figura 4.36 Micrografía SEM y distribución de tamaños de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ recubierta con amino silano.

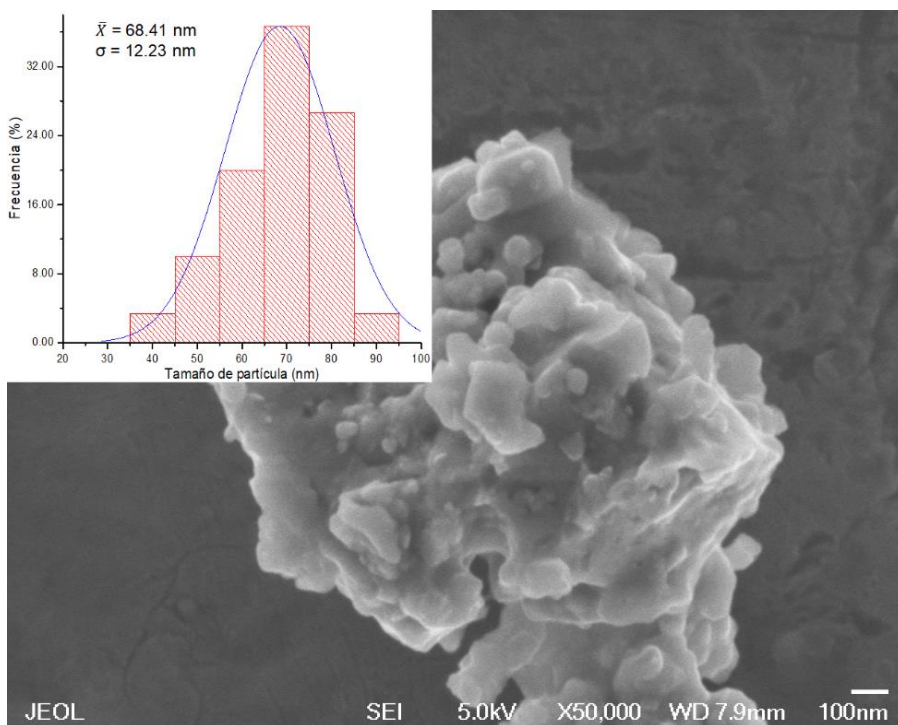


Figura 4.37 Micrografía SEM y distribución de tamaños de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_3$ recubierta con amino silano.

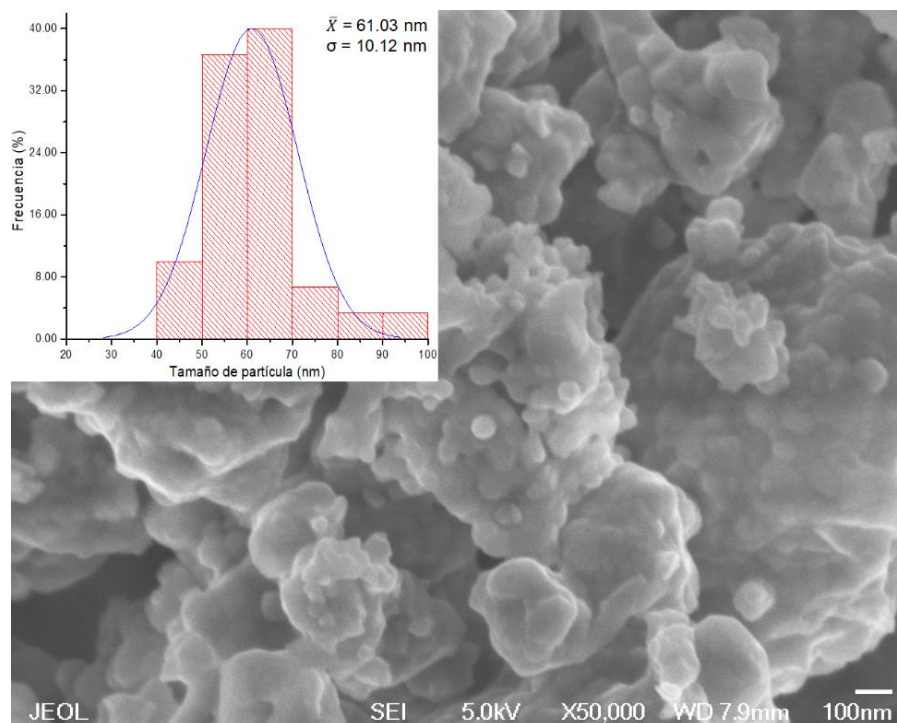


Figura 4.38 Micrografía SEM y distribución de tamaños de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ recubierta con amino silano.

Como se puede apreciar en las imágenes anteriores, las partículas recubiertas sufrieron un incremento de tamaño a causa del recubrimiento ya que se presentó un corrimiento en la distribución de tamaño a la derecha (significa un aumento de tamaño) en la tabla 4.3 se muestra la diferencia entre los materiales sin recubrimiento y recubiertos; además, se sigue mostrando la formación de aglomerados atraídos magnéticamente, las partículas mantienen su morfología esférica presentando una mejor dispersión como se muestra en la figura 4.35 donde se aprecia un cumulo de aproximadamente 5 partículas con un tamaño de cada partícula aproximado de 50 nm.

Tabla 4.3 Comparación de los tamaños de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09)

sin recubrimiento y con recubrimiento de amino silano

Sustitución	Tamaño promedio de partícula (nm)		Diferencia de tamaño (nm)
	Sin recubrimiento	Con recubrimiento	
X = 0.00	32.46	45.05	12.59
X = 0.03	48.32	59.42	11.1
X = 0.05	57.45	67.71	10.26
X = 0.07	58.24	68.41	10.17
X = 0.09	47.87	61.03	13.16

4.3.3 Pérdida de la magnetización a causa del recubrimiento

Otro fenómeno encontrado en las partículas recubiertas es la reducción de la magnetización de saturación, la cual está asociada al recubrimiento, ya que el material recubierto presenta dos tipos de materiales (el núcleo magnético y la coraza orgánica). La magnetización se mide en emu/g, lo que expresa esa medida es la cantidad de momentos magnéticos que se alinean al campo magnético aplicado por masa de la muestra, la reducción en la magnetización en el sistema núcleo-coraza está relacionada con su masa (masa del núcleo + masa del recubrimiento) ya que el recubrimiento al ser un material que no presenta propiedad magnética no tendrá ninguna contribución magnética al sistema, por otro lado, la contribución magnética solo la otorgará el núcleo.

Al comparar las curvas de histéresis entre el material sin recubrimiento y con recubrimiento el material sin recubrimiento tendrá una mayor magnetización ya

que la masa de ese sistema es magnética, en cambio la masa del sistema núcleo coraza no lo es, este mismo fenómeno está ampliamente reportado para magnetita recubierta con APTES, en cambio este fenómeno se encuentra también en el recubrimiento empleado (AEPTMS) [48-51].

En la figura 4.39 se muestran las curvas de magnetización de los 5 compuestos elaborados con y sin recubrimiento y en la tabla 4.4 se muestra el valor de la magnetización de saturación de los compuestos con y sin recubrimiento.

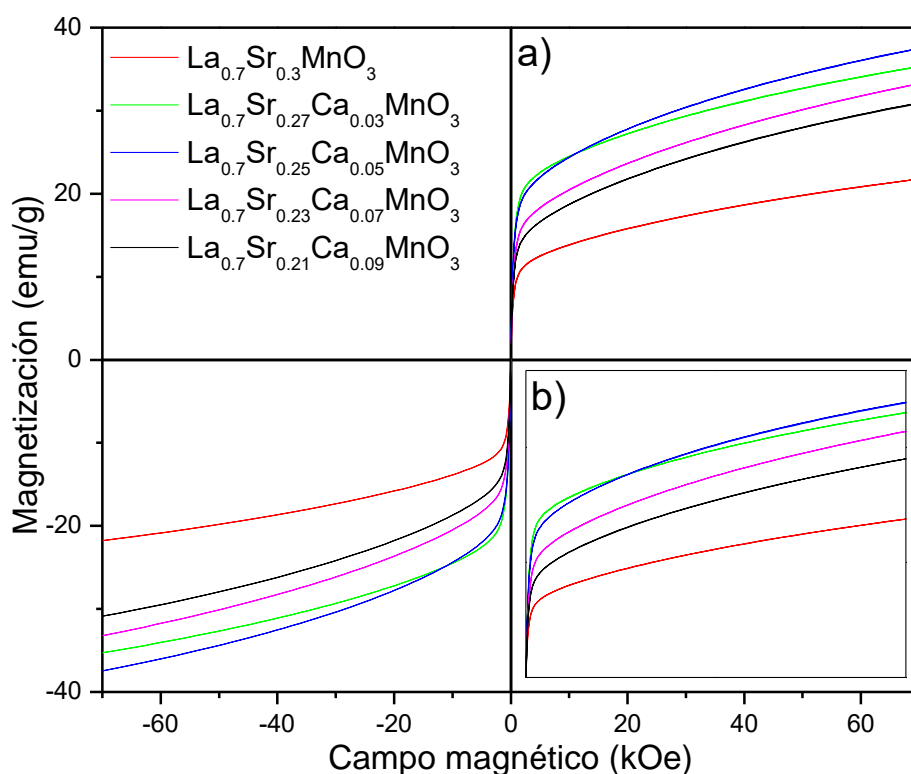


Figura 4.39 Curvas de histéresis a 300 K de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) sin recubrimiento y con recubrimiento.

Tabla 4.4 Comparación de la magnetización de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) sin recubrimiento y con recubrimiento de amino silano

Sustitución	Magnetización de saturación (emu/g)	
	Sin recubrimiento	Con recubrimiento
X = 0.00	21.80	20.62
X = 0.03	35.39	34.53
X = 0.05	37.60	35.80
X = 0.07	33.54	32.15
X = 0.09	30.99	28.50

4.3.4 Análisis térmico de las partículas recubiertas

La estabilidad térmica del recubrimiento empleado se analizó comparando el termograma de un compuesto sin recubrir con los compuestos recubiertos, los reportes consultados se hacen análisis del recubrimiento APTES donde someter el material recubierto hasta los $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, para este estudio se sometieron los compuestos recubiertos con AEPTMS hasta la misma temperatura, en los reportes muestran perdidas de masa asociadas con el recubrimiento entre 200 y $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ asociadas con el la degradación de los compuestos orgánicos del recubrimiento. En la figura 4.40 se muestra el termograma de un compuesto sin recubrir y del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ recubierto.

Es notorio que la muestra que esta recubierta presento una mayor pérdida de masa al someterse hasta $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde se identifican 2 pérdidas de masa, la primera, alrededor de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se asocia a la degradación del recubrimiento y la otra pérdida registrada alrededor de los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ se asocia a la pérdida total del

recubrimiento, dando lugar a la descomposición del recubrimiento en dos etapas. En el termograma del compuesto sin recubrir se aprecia la misma pérdida a 300 °C por lo que esto se asocia a la eliminación de agua química y físicamente absorbida. En los reportes consultados se encuentran estos mismos comportamientos para el recubrimiento y la interpretación propuesta es basada en dichos reportes ya publicados [48, 51, 52]

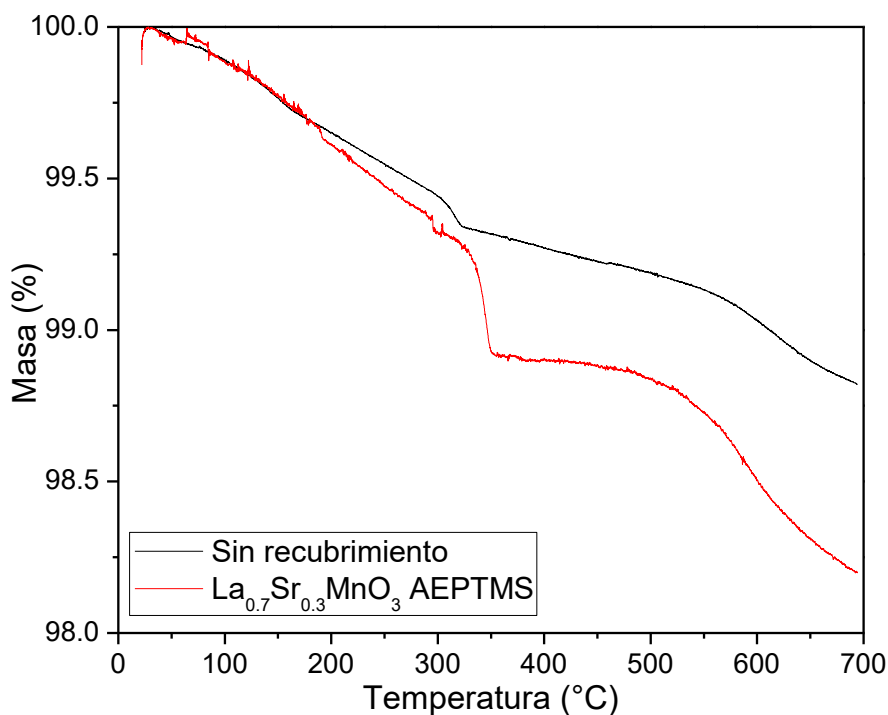


Figura 4.40 Termograma de La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ recubierto comparado con un material sin recubrimiento.

En la siguiente figura (Figura 4.41) se muestra el termograma de los compuestos recubiertos La_{0.7}Sr_{0.3-x}Ca_xMnO₃ (x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07 y 0.09) comparado con un compuesto sin recubrimiento.

En la figura 4.41 hay una mayor pérdida de masa por parte de los compuestos recubiertos (Tabla 4.5) por lo que ese aumento de masa perdida se le atribuye al

recubrimiento empleado. Sin embargo, dado al porcentaje de masa perdido en cada evento térmico, se tiene una baja definición de cada evento por lo que en la imagen 4.42 se muestra la primera derivada del análisis termogravimétrico de un material recubierto ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$) para definir la temperatura a la cual sucede cada evento térmico durante el aumento de temperatura.

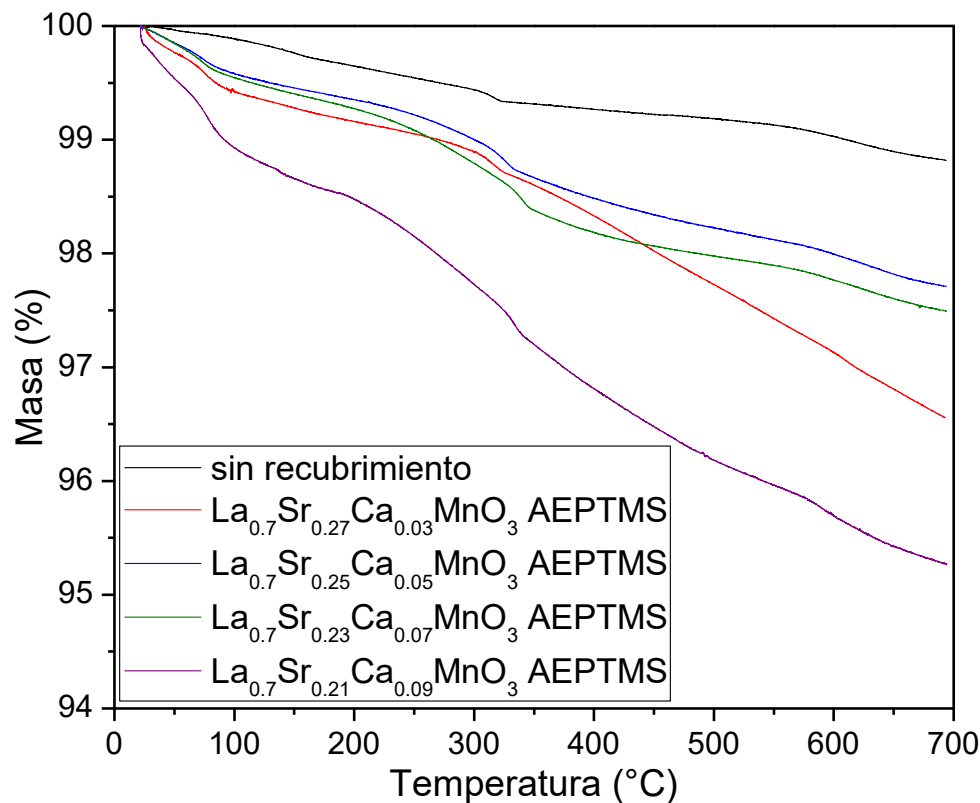


Figura 4.41 Termogramas de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ recubiertos con amino silano.

En la figura 4.42 se observa la temperatura a la que se presentan 3 fenómenos térmicos; el primero, sucede a 75 °C asociándose a la pérdida de agua coordinada con los grupos aminos del recubrimiento; el segundo, ocurre a los 316 °C asociándose a la degradación del recubrimiento; por último, se presenta un fenómeno térmico a los 610 °C el cual se asocia también a pérdida de masa asociada al recubrimiento [52].

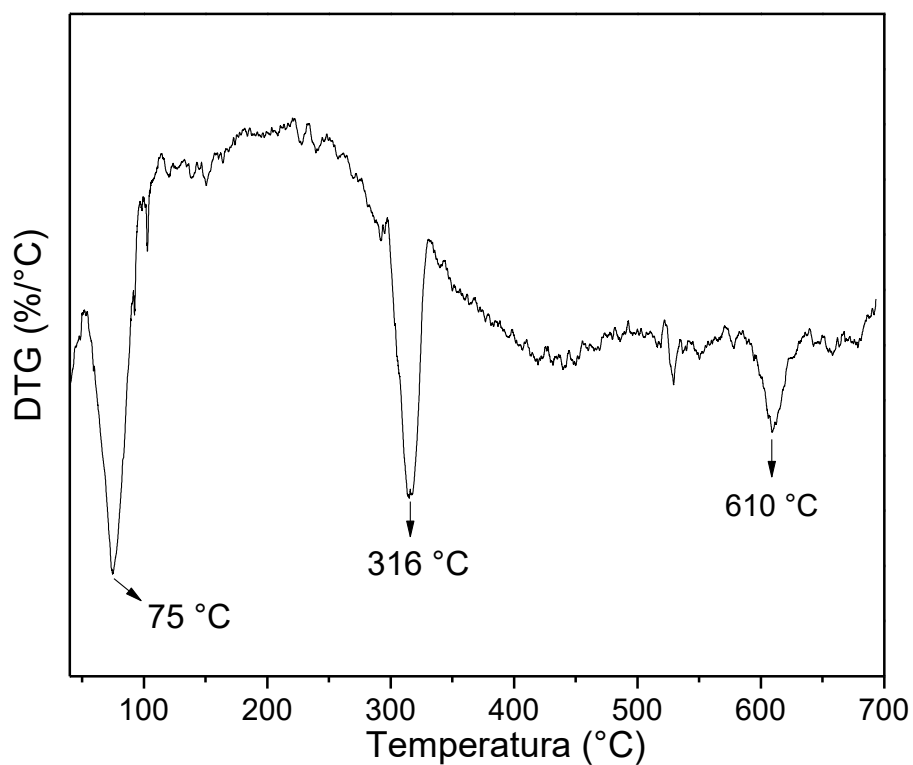


Figura 4.42 Primera derivada de la curva TG de un compuesto recubierto con amino silano a partir de AEPTMS.

Tabla 4.5 Porcentaje en masa perdida del recubrimiento aminosilano de las nanopartículas recubiertas.

Sustitución	Masa perdida del recubrimiento
X = 0.00	0.63%
X = 0.03	2.27%
X = 0.05	1.12%
X = 0.07	1.33%
X = 0.09	3.57%

CAPÍTULO 5

Conclusiones

5.1 Conclusiones con base a los objetivos propuestos

Es posible obtener nanopartículas con estructura tipo perovskita con la estequiometría $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) mediante la reacción de combustión usando urea como combustible. Se obtuvieron partículas de tamaño promedio de 60 nm con una distribución de tamaño entre 30 y 80 nm presentando una morfología esférica, con una elevada pureza y cristalinidad.

La relación de combustible entre precursores tiene un papel fundamental al momento de llevar a cabo la reacción ya que según sea la relación será favorecida la formación de fases secundarias y la fase de interés es comprometida.

Se confirma que a temperaturas superiores a 700 °C, la pureza y formación del compuesto de interés es conseguida. Los compuestos se formaron sin residuos orgánicos después de calcinar los compuestos obtenidos a 800 y 900 °C.

La modificación de las propiedades magnéticas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ fueron modificadas con éxito al sustituir estroncio por calcio con la relación propuesta, se encontró que al incrementar la concentración de calcio en el compuesto la temperatura de Curie (T_C) tiende a reducirse, la T_C disminuyó de 87 °C (en $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) hasta 52 °C (en $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$).

Todos los compuestos obtuvieron una elevada magnetización comparado con los reportes actuales. esta reducción hace posible que estos compuestos puedan controlar el calor generado en el tratamiento de hipertermia magnética ya que la T_C se encuentra cercano al rango terapéutico (42 - 45 °C).

Se comprobó que las partículas obtenidas fueron recubiertas con amino silano utilizando 3-(2-aminoetilamino) propil-trimetoxisilano (AEPTMS) por medio de microscopia, magnetometría y análisis térmico. El recubrimiento involucrado incremento el tamaño de las partículas elaboradas alrededor de 11 nm incrementado el promedio a 70 nm aproximadamente manteniendo la distribución de tamaño menor a los 100 nm (manteniéndose a una escala nanométrica).

Se logró estimar el porcentaje en masa que contiene de recubrimiento cada compuesto, además se sabe que tiene una estabilidad térmica hasta 300 °C por lo que eso nos asegura que el recubrimiento no se encontrara comprometido al momento de calentar las partículas recubiertas dentro del rango de 42 - 45 °C.

Con base a la experimentación realizada la hipótesis es comprobada ya que se demostró por medio de las propiedades magnéticas de cada compuesto elaborado son modificadas al incrementar la concentración de calcio, además que presentan un comportamiento superparamagnético debido su tamaño nanométrico y el recubrimiento que tienen las partículas le otorgarán

biocompatibilidad haciendo que estas tengan un potencial en su aplicación médica.

Estos materiales deben cumplir con ciertas normas para que puedan considerarse dispositivos médicos y puedan desarrollar su función dentro del cuerpo humano sin causar toxicidad, para esto se realizó un primer acercamiento a estudios de toxicidad. El primer ensayo consistió en medir la toxicidad en sangre (véase apéndice A); el segundo, se estudió la citotoxicidad en células madre mesenquimales sanas de borrego (véase apéndice B).

En conclusión, los compuestos elaborados en esta investigación son considerados no hemolíticos, es decir, no causan ruptura de la membrana celular en los glóbulos rojos según la norma ASTM F756-17 (Standard Practice for Assessment of Hemolytic Properties of Materials) ya que presentaron un porcentaje de hemólisis menor al 2% en las concentraciones estudiadas (1, 0.8, 0.6, 0.2, 0.1, 0.01 y 0.001 mg/mL) y la concentración mayor a 10 mg/mL es considerada ligeramente hemolítica por lo que el uso del material estaría limitado a concentraciones menores de 10 mg/mL.

En cuanto a la toxicidad de células, los compuestos elaborados también se pueden considerar no citotóxicos basándose en la norma ISO 10993-5 (Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for *in vitro* cytotoxicity) ya que los materiales o dispositivos médicos que presenten una viabilidad celular menor al 70% serán considerados como citotóxicos. Por lo que se encontró que los materiales presentan una viabilidad celular mayor al 70% en los materiales recubiertos con amino silano a concentraciones de 1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 y 0.1 mg/mL.

Sin embargo, a concentraciones de 10 mg/mL no se presentó una toxicidad en las células por lo que podría ser seguro aumentar la dosis en caso de ser necesario, siempre y cuando considerar la toxicidad en sangre ya que a la dosis de 10 mg/mL se produce una ligera toxicidad en la sangre.

Las pruebas de inducción magnética (véase apéndice C) se evaluó el comportamiento de la temperatura producido al aplicarle un campo magnético de 188.68 Oe con una frecuencia de 353 kHz a las suspensiones de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09). Se determinó que el calor generado tiene relación con las propiedades magnéticas de los compuestos, ya que al aumentar la temperatura del compuesto cercano a su T_c su magnetización es reducida, por lo que el material responderá con menor intensidad al campo magnético, produciendo así menos calor. Además, se logró mantener dentro del rango terapéutico establecido para la hipertermia magnética con los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0.07$ y 0.09).

5.2 Recomendaciones de mejora y perspectivas

Con base a las conclusiones obtenidas y la experimentación realizada, se proponen algunas recomendaciones para mejorar el proyecto y algunas perspectivas de este para incrementar el impacto del proyecto realizado.

- Se recomienda incrementar la concentración de calcio en una menor medida para alcanzar a ajustar la temperatura de cure a 47 °C y se pueda tener la certeza de que el calentamiento será detenido al sobre pasar el rango terapéutico.
- Se recomienda emplear o hacer el estudio de otros recubrimientos biocompatibles para mejorar la dispersión entre las partículas y aumentar la biocompatibilidad de los compuestos, en especial el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ recubierto con amino silano ya que presenta porcentajes de viabilidad arriba del 75% a concentraciones de 1 mg/mL, con el aumento de la biocompatibilidad será aumentar la dosis del compuesto ya que tiene una T_C más cercana al rango terapéutico.
- De acuerdo con los resultados de inducción magnética, se sabe que con el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ se puede producir un calentamiento en un fluido hasta 42.80 °C a una concentración de 10mg/mL por lo que se recomienda hacer estudios más detallados a esa concentración para conocer

la toxicidad a esa concentración en células y sangre.

- Como perspectiva para los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ tienen potencial para iniciar otra etapa de investigación la cual es el estudio de la muerte de células cancerosas y células sanas por medio de tinción con azul de tripán (estudio cualitativo) y con MTT (ensayo cuantitativo), después de ser sometidas a un fluido magnético al cual se le inducirá un campo magnético variable para provocar el calentamiento del mismo fluido.
- Los compuestos elaborados pueden tener otras aplicaciones biomédicas, tal como sistemas de liberación de fármacos guiados magnéticamente y como medios de contraste en resonancia magnética, debido a la aparente internacionalización de las partículas al interior de las células, este fenómeno observado puede ser estudiado más a fondo para comprobar dicha teoría y así se crearán nuevas líneas de investigación.

Referencias

- [1] D. R. Askeland y P. P. Phulé. Ciencia e Ingeniería de Materiales 4th edición, Ed. México: Thomson, 2004, pp. 849- 882.
- [2] B. D. Cullity y C.D. Graham. Introduction to magnetic materials. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009, pp. 70-302.
- [3] R. C. O'handley. Modern magnetic materials, principles and applications. Massachusetts: John Wiley & Sons, 2000, pp. 47-337.
- [4] R. A. Valenzuela. Magnetic ceramics. New york: Cambridge university press, 2005, pp. 44-148.
- [5] N. Spaldin. Magnetic materials, fundamentals and device applications. United Kingdom: Cambridge university press, 2006, pp. 18-126.
- [6] P. Granger, V. I. Parvulescu, S. Kaliaguine, and W. Prellier. Perovskites and Related Mixed Oxides. Germany: Wiley-VCH, 2016, pp. 45-69.
- [7] R. J. D. Tilley. Perovskites: Structure-Property Relationships. UK: John Wiley & Sons, 2016, pp. 1-42.
- [8] M. Borowski. Perovskites: Structure, Properties and Uses. New York: Nova Science Publishers. 2010, pp 67-251.
- [9] A. K. Kundu. Magnetic Perovskites: Synthesis, Structure and Physical

Properties. India: Springer. 2016, pp. 1-37.

[10] I. Flores, P. García and C. Chapa. *Rev. Mex. Ing. biomédica*, vol. 38, no. 1, pp. 396–405, 2017.

[11] A. Pandey, A. Kumar Shukla. India: Springer, 2017, pp. 65–76.

[12] W. Zhang, J. Chen, et al., *Results Phys.*, vol. 6, pp. 606–613, 2016.

[13] D. Stephan, C. Janko, et al. *Nanotechnol. Rev.*, vol. 2, no. 4, pp. 395–409, 2013.

[14] A. Périgo, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio and F. Plazaola, *Appl. Phys. Rev.*, vol. 4, no. November, pp. 1–35, 2015.

[15] S. Laurent, S. Dutz, O. Häfeli and M. Mahmoudi, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 166, no. 1–2, pp. 8–23, 2011.

[16] S. Vasseur, E. Duguet, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 302, pp. 315–320, 2006.

[17] M. Mallory, E. Gogineni, C. Jones, L. Greer and B. Simone, *Crit. Rev. Oncol. / Hematol.*, vol. 97, pp. 56–64, 2016.

[18] C. Kumar and F. Mohammad, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 63, no. 9, pp. 789–808, 2011.

[19] E. Pollert, K. Knizek, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 316, pp. 122–125, 2007.

[20] Fundação de apoio ao desenvolvimento do ensino. Última actualización octubre de 2013, Fecha de consulta: mayo de 2017, Liga: <http://fundect.ledes.net/news/3157/braa-o-online-da-revista-nature-publica-artigo-da-rede-pra-centro-oeste>.

[21] P. De Melo, S. Andrade and L. Oliveira. Ed. New York, NY, USA: Nova

Science Publishers, 2014.

[22] M. Leitgeb, H. Podrepšek and Z. Knez. Ed. New York, NY, USA: Nova Science Publishers, 2014.

[23] M. Soleymani and M. Edrissi, Bull. Mater. Sci., vol. 38, no. 6, pp. 1633–1638, 2015.

[24] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, and K. V. Manukyan. Chem. Rev., vol. 116, no. 23, pp. 14493–14586, 2016.

[25] S. Patil, M. S. Hedge, T. Rattan, Chemistry Nanocrystalline Oxide Materials, 1 st. Singapore: World Scientific, 2008.

[26] Kingsley, Patil, et al. Mater. Lett. No. 6, 427–32, 1988.

[27] H. Nersisyan, J. Lee, J. Ding, K. Kim, K. Manukyan, and A. Mukasyan. Prog. Energy Combust. Sci., vol. 63, pp. 79–118, 2017.

[28] W. Wen and J. Wu. RSC Adv., vol. 4, no. 101, pp. 58090–58100, 2014.

[29] S. Vasseur, E. Duguet, et al. J. Magn. Magn. Mater., vol. 302, pp. 315–320, 2006.

[30] K. P. Shinde, S. S. Pawar, P. M. Shirage, and S. H. Pawar. Appl. Surf. Sci., vol. 258, no. 19, pp. 7417–7420, 2012.

[31] D. Thorat, P. Shinde, et al. Dalt. Trans., vol. 41, pp. 3060–3071, 2012.

[32] V. Jadhav, S. Nikam, et al. New J. Chem., vol. 37, pp. 3121–3130, 2013.

[33] E.-Eromosele, Ita, Iweala, Ogunniran, Adekoya, and Ehi-E., Ceram. Int., vol. 42, no. 1, pp. 636–643, 2016.

[34] D. Thorat, M. Khot, B. Salunkhe, S. Ningthoujam and H. Pawar. Colloids Surfaces B: Biointerfaces, vol. 104, pp. 40–47, 2013.

[35] D. Thorat, M. Patil, et al. New J. Chem., vol. 37, pp. 2733–2742, 2013.

- [36] V. Jadhav, S. Nikam, et al. *New J. Chem.*, vol. 37, pp. 3121–3130, 2013.
- [37] V. Jadhav, S. Nikam, M. Khot, K. Hong and H. Pawar. *Mater. Charact.*, vol. 102, pp. 209–220, 2015.
- [38] M. Salili, A. Ataie, R. Barati and Z. Sadighi. *Mater. Charact.*, vol. 106, pp. 78–85, 2015.
- [39] Y. Shlapa, M. Kulyk, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, pp. 1–8, 2016.
- [40] D. Berger, C. Matei, F. Papa, D. Macovei, V. Fruth, and J. P. Deloume. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 4395–4398, 2007.
- [41] A. L. A. da Silva, L. da Conceição, a M. Rocco, and M. M. V. M. Souza. *Cerâmica*, vol. 58, no. 348, pp. 521–528, 2012.
- [42] K. McBride, N. Partridge, S. Bennington-Gray, S. Felton, L. Stella, and D. Poulidi, *Mater. Res. Bull.*, vol. 88, pp. 69–77, 2017.
- [43] D. H. Manh, P. T. Phong, P. H. Nam, D. K. Tung, N. X. Phuc, and I. J. Lee, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 444, pp. 94–102, 2014.
- [44] N. Lowry, M. Brolly, Y. Han, S. McKillop, B. J. Meenan, and A. R. Boyd, *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 7, pp. 7761–7770, 2018.
- [45] M. A. Haija, A. F. S. Abu-Hani, N. Hamdan, S. Stephen and A. Ayeshe, *J. Alloys Compd.*, vol. 690, pp. 461–468, 2017.
- [46] T. Phong, V. Dang, et al., *J. Alloys Compd.*, vol. 683, pp. 67–75, 2016.
- [47] N. Butto, G. Cabrera-Barjas, and A. Neira-Carrillo, *Crystals*, vol. 8, no. 2, p. 82, 2018.
- [48] J. R. Sosa-Acosta et al. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 545, no. December 2017, pp. 167–178, 2018.
- [49] M. Yamaura, R. Camilo, L. Sampaio, M. Macêdo, M. Nakamura, and H.

Toma, J. Magn. Magn. Mater., vol. 279, no. 2–3, pp. 210–217, 2004.

[50] S. Sundar, R. Mariappan, and S. Piraman, Powder Technol., vol. 266, pp. 321–328, 2014.

[51] K. Can, M. Ozmen, and M. Ersoz, Colloids Surfaces B Biointerfaces, vol. 71, no. 1, pp. 154–159, 2009.

[52] T. Mu, J. Zhao, Y. Guan, J. Tian, M. Yang et al., Biotechnol. Lett., vol. 39, no. 6, pp. 865–871, 2017.

APÉNDICES

APÉNDICE A

Test de Hemólisis

APÉNDICE A

Introducción

Hemólisis se refiere al daño de los glóbulos rojos de la sangre produciendo la liberación del contenido intracelular del eritrocito (glóbulo rojo) debido a la ruptura de su membrana celular, la hemoglobina es una proteína predominante en los eritrocitos, el cual tiene el rol de transportar oxígeno a otras células y a los tejidos. Cuando se produce una hemólisis *in vivo*, esta condición puede producir anemia e ictericia y otras condiciones patológicas, además la hemoglobina liberada puede tener un efecto toxico para los tejidos del sistema renal y vascular, debido a eso todos los dispositivos médicos y medicamentos que tengan contacto con la sangre deberán ser probados para evaluar sus propiedades hemolíticas.

Metodología

En primer lugar, se obtuvo una muestra de sangre de un donador sano la sangre se colecto en un tubo verde para muestras de sangre con heparina (anticoagulante natural), la sangre fue centrifugada a 3000 RPM por 3 minutos para separar la sangre en sus tres fases: el plasma, glóbulos blancos y glóbulos rojos. Con una pipeta fue removido el plasma y los glóbulos blancos.

Los glóbulos rojos fueron enjuagados tres veces centrifugando (3000 RPM por 3 minutos) en cada enjuague con la solución de Alsever. La solución isotónica de Alsever consiste en la dilución de ciertas sales a concentraciones específicas

(dextrosa 0.166 M, cloruro de sodio 0.071 M, citrato de sodio 0.027 M y ácido cítrico 0.002 M con un pH de 6.4) para evitar romper la membrana de los eritrocitos.

Una vez enjuagado los eritrocitos se prepararon tubos de 2 mL para realizar el test. En primer lugar, se probó el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ a las concentraciones de 10, 1, 0.1, 0.01 y 0.001 mg/mL, las muestras para el test se realizaron agregando en el tubo 10 μL de glóbulos rojos + 990 μL de la solución de Alsever a la concentración de partículas establecidas. Se realizaron dos controles; el positivo, consistió en 10 μL de glóbulos rojos + 990 μL de agua destilada (solución hipotónica); el negativo, consistió 10 μL de glóbulos rojos + 990 μL de solución de Alsever sin partículas (figura A.1). Cada muestra se realizó por triplicado para obtener datos estadísticos de los resultados.



Figura A.1 Control negativo (izquierda) y control positivo (derecha) para el test de hemólisis después de incubar y centrifugar las muestras.

Todas las muestras elaboradas se incubaron en un termo mezclador por 30 minutos a 37 °C y 400 RPM. El finalizar el periodo de incubación las muestras se centrifugaron a 3000 RPM por 3 minutos para precipitar lo glóbulos rojos y las partículas, se toman 5 μL del sobrenadante para medir la absorbancia de la

hemoglobina liberada a una longitud de onda de 415 nm con ayuda de un espectrofotómetro.

Una vez realizado el experimento con $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Figura A.2), se seleccionaron otros parámetros para realizar el mismo test con los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) con y sin recubrimiento, los cuales fueron a concentraciones de 0.8, 0.6 y 0.2 mg/mL (Figura A.3, 4 y 5)

Resultados

El primer experimento realizado se hace una exposición de un solo material a una serie de diferentes concentraciones con crecimiento logarítmico el material ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) para estimar un aproximado de las concentraciones a probar en este mismo test para el resto de los compuestos elaborados.

Para analizar los resultados se considerará lo estipulado en la norma ASTM F756-17 (Standard Practice for Assessment of Hemolytic Properties of Materials) donde se menciona que según la actividad hemolítica de los materiales se pueden clasificar en 3 tipos; para materiales no hemolíticos, deben tener un porcentaje menor al 2%; para materiales ligeramente hemolíticos, deben presentar un porcentaje de hemólisis entre 2% y 5%; por último, los materiales hemolíticos presentan un porcentaje de hemólisis arriba de 5%.

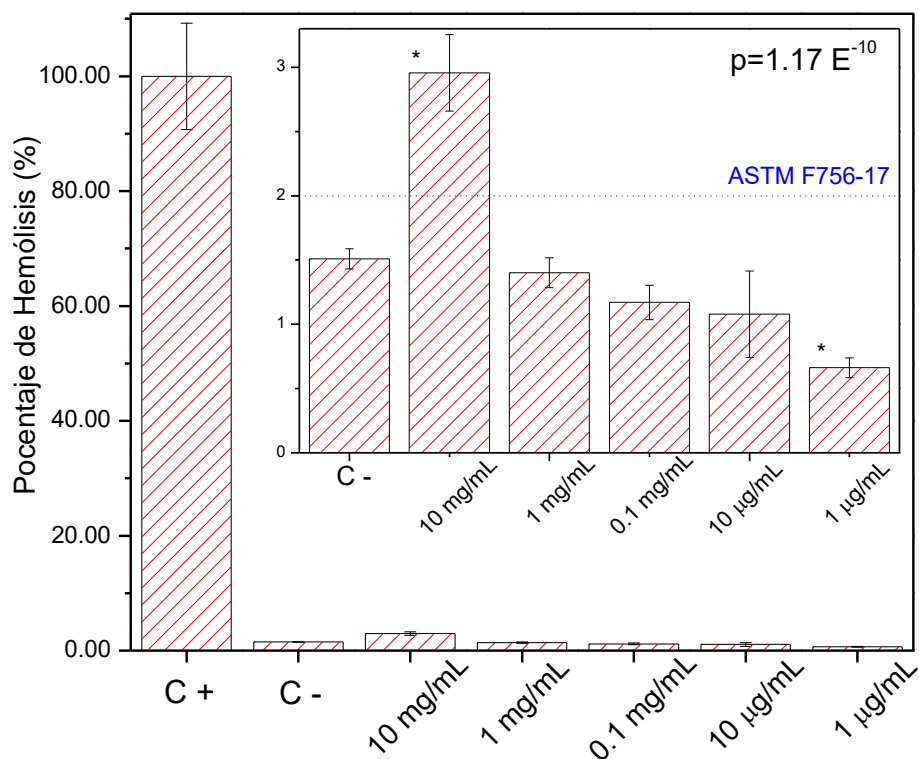


Figura A.2 Porcentaje de hemólisis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ a distintas concentraciones comparado con el control positivo y negativo. Con un nivel de significancia de 0.05 se encuentra una diferencia significativa en * comparado con el control negativo.

En el gráfico anterior podemos observar que las concentraciones probadas se consideran no hemolíticas según la norma ASTM, excepto la concentración de 10 mg/mL que se consideraría ligeramente hemolítica. Analizando el valor p ($p = 1.17 \text{ E}^{-10}$) del análisis ANOVA de un factor con un nivel de significancia de 0.05 nos indica que hay una diferencia en las medias de las poblaciones, siendo 10 mg/mL y 1 µg/mL las poblaciones que son estadísticamente diferentes comparándolas con el control negativo según el test de Tukey.

Esta información nos indica que las partículas a una concentración de 10 mg/mL presentan mayor grado de hemólisis por lo que se trabajarán a concentraciones entre 0.1 mg/mL y 1 mg/mL para los demás compuestos ya que observo que

estas concentraciones son estadísticamente similares al control por lo que no causan daño a los glóbulos rojos manteniendo un porcentaje menor al 2% (alrededor de 1.5%).

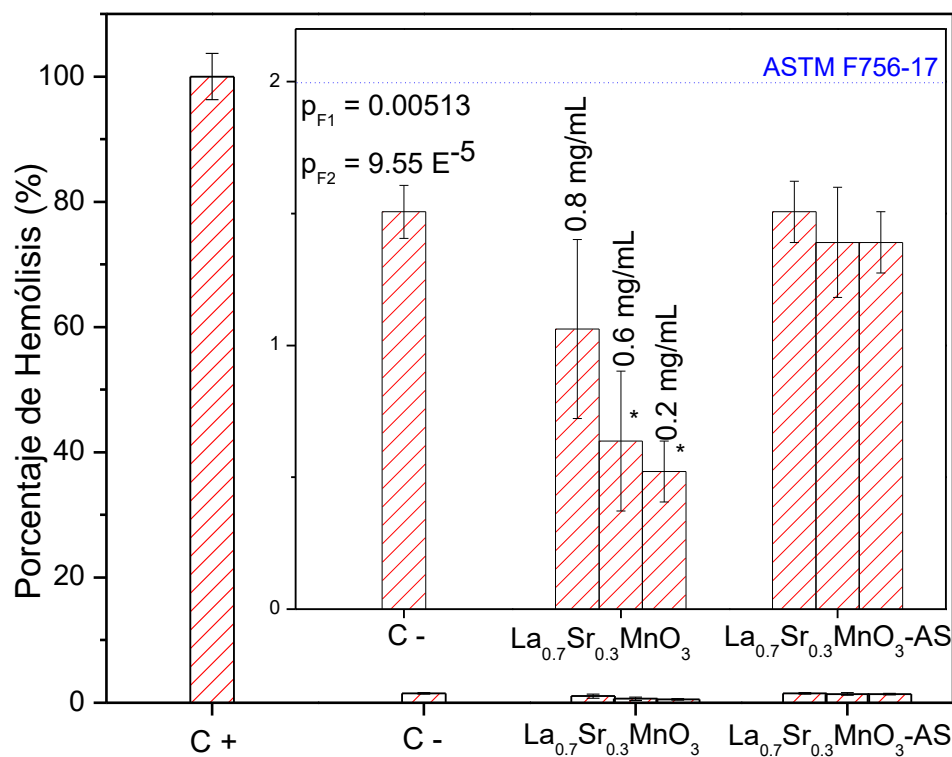


Figura A.3 Porcentaje de hemólisis de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sin y con recubrimiento de amino silano a concentraciones de 0.8, 0.6 y 0.2 mg/mL. ANOVA de dos factores con nivel de significancia de 0.05, donde el factor uno (concentraciones) se encuentra una diferencia significativa para * comparado con el control negativo; para el factor 2 (tipo de partícula) se tiene que hay una diferencia significativa entre el compuesto recubierto y no recubierto.

Analizando la información de la figura A.3 por medio del análisis estadístico ANOVA de dos factores se estima que hay diferencia significativa (en el factor 1 $p = 0.00513$) en las concentraciones de 0.06 y 0.02 a comparación con el control negativo a un nivel de significancia del 0.05; por otra parte en el factor dos ($p = 9.55 \text{ E}^{-5}$), se encontró que hay una diferencia significativa comparando las

partículas recubiertas y no recubiertas a un nivel de significancia del 0.05, por lo que se obtiene como resultado que las partículas recubiertas presentan mayor porcentaje de hemólisis (cercano a 1.5 %) a comparación de las partículas no recubiertas (por debajo de 1%), esto se debe a que el recubrimiento empleado tiene grupos amino por lo que incrementa la interacción de las partículas con la membrana de los eritrocitos produciendo mayor hemólisis; sin embargo, el porcentaje de hemólisis es estadísticamente similar al control negativo manteniéndose por debajo del límite de 2% para considerarse materiales no hemolíticos.

En el análisis de los demás compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) sin y con recubrimiento, se encontró el mismo comportamiento del análisis anterior donde los compuestos sin recubrimiento presentan un porcentaje de hemólisis menor a comparación de los compuestos que están recubierto. Todos los compuestos presentan un porcentaje de hemólisis menor al 2% por lo que los materiales a las concentraciones probadas se consideran no hemolíticas; sin embargo, el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ sin recubrimiento a una concentración de 0.6 mg/mL sobre pasa el umbral del 2% considerándose ligeramente hemolítico, una vez ya recubierto se encuentra cercano al 2% en la figura A. 4 y 5 se encuentran los test de hemólisis de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) sin y con recubrimiento respectivamente.

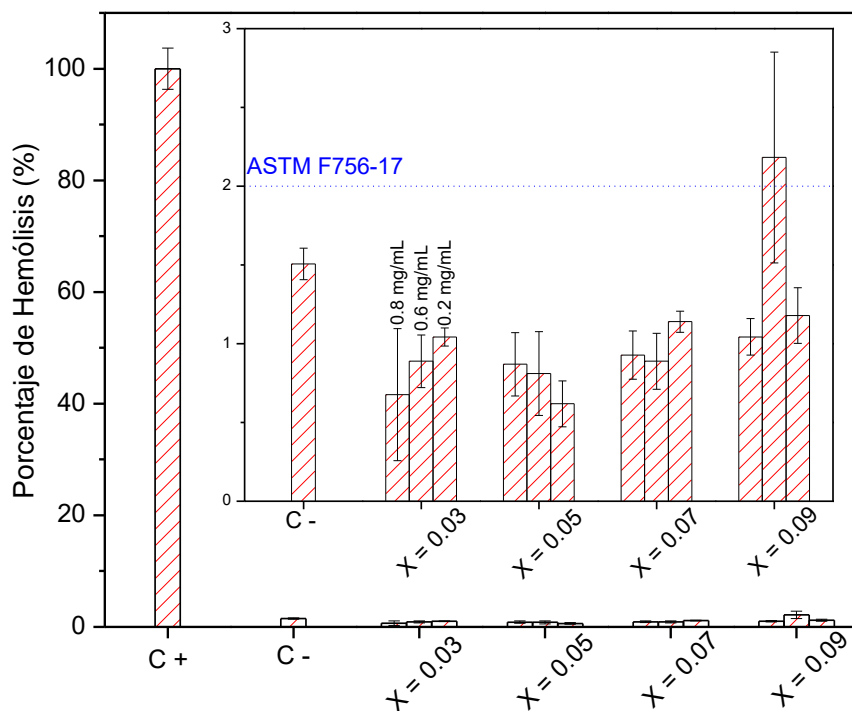


Figura A.4 Porcentaje de hemólisis de la serie de compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03$, 0.05 , 0.07 y 0.09) sin recubrimiento.

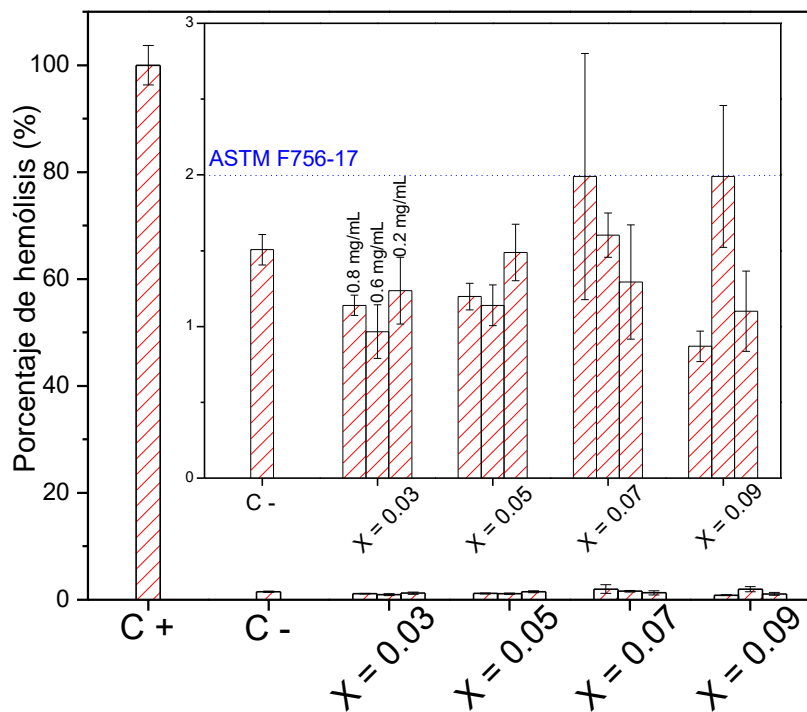


Figura A.5 Porcentaje de hemólisis de la serie de compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03$, 0.05 , 0.07 y 0.09) con recubrimiento.

APÉNDICE B

Ensayo MTT

APÉNDICE B

Introducción

El ensayo MTT (Bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolio) es una técnica colorimétrica que evalúa la actividad metabólica de las células. Este ensayo se basa en la habilidad de las enzimas oxidorreductasas encontradas en la mitocondria mediante la coenzima NADP (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato) el cual reduce el MTT a formazan. Este ensayo mide la viabilidad celular en términos de la actividad reductiva de las enzimas en las células vivas transformado el MTT, que es un compuesto amarillo, a cristales de formazan el cual es un compuesto insoluble en agua y de color purpura.

El MTT entra a la célula por medio de endocitosis y es reducido por las enzimas mitocondriales, luego el formazan es transportado a la superficie celular en forma de agujas. La principal ventaja del ensayo MTT es que es el estándar de oro para pruebas de citotoxicidad, la única desventaja es que la formación de cristales de formazan depende de la actividad metabólica de la mitocondria (según la línea celular) y el número de mitocondrias en otras palabras, el número de células.

Metodología

Se trabajaron con células madre mesenquimales de tejido adiposo de borrego (estas fueron donadas), se realizó un cultivo celular de estas células para aumentar el número de células para poder realizar los ensayos. Las células se

cultivaron en una caja de cultivo con 16 mL medio celular el cual consistía en una solución de DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) el cual contiene aminoácidos, vitaminas y otros complementos para mantener vivas las células; además, se complementó el DMEM con suero fetal bovino al 10% para agregar hormonas y factores de crecimiento que inducirán la proliferación celular; también, se agregó antibiótico (penicilina y estreptomicina) al 1% para evitar la contaminación por bacterias gram positivas y negativas se dejó en una incubadora a 37 °C con una atmosfera humedecida y con CO₂ al 5%.

Después de una semana de cultivo (se cambió el medio cada 3 días), las células se separaron de la caja de cultivo y entre ellas mismas, se removi6 el medio de cultivo y se agregó 6 mL tripsina (una enzima que rompe las proteínas que permite la unión entre células y la adhesión a la caja de cultivo) se deja la tripsina con las células durante 15 minutos, luego la tripsina se inactiva agregando 15 mL de medio. Las células se centrifugaron (3000 RPM por 3 minutos) para separarlas del medio y se suspendieron en 1 mL de medio, se tomaron 10 µL de células y se tiñeron con azul de tripán para contar las células con ayuda de la cámara Neubauer para estimar la cantidad de células que se tuvieron para trabajar.

En una placa de 96 pozos se cultivaron 100 µL de una suspensión de células con una concentración de 40,000 células/mL, la placa se incubó por 24 horas en una incubadora a 37 °C con una atmosfera humedecida y con CO₂ al 5%. Los materiales en polvo se esterilizaron por medio de irradiación UV durante 15 minutos. Primeramente, se suspendió el compuesto La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ en el medio de cultivo a concentraciones de 10, 1, 0.1, 0.01 y 0.001 mg/mL y como control negativo se usó solamente el medio sin partículas, cada prueba se realizó por

triplicado. Al finalizar las 24 de cultivo se remueve el medio de la placa de cultivo y se agrega el medio (100 μ L) que tiene las partículas y vuelve a incubar por 24 h. Al término del último periodo de incubación se remueve nuevamente el medio y se agrega nuevamente medio (100 μ L) con MTT al 20%, se incuba por 3 h para que las células reduzcan el MTT a formazan y se realizó un análisis cualitativo con ayuda de un microscopio óptico.

Para hacer la lectura del MTT metabolizado, se remueve el medio y se agregan 100 μ L de isopropanol ácido para disolver los cristales de formazan se agita la placa durante 10 minutos, se mide la absorbancia del formazan con ayuda de un espectrofotómetro a una longitud de onda 570 nm.

Una vez realizado el experimento con $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Figura B.1) y su análisis por microscopio (figura B.2), se seleccionaron otros parámetros para realizar el mismo ensayo con los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) con y sin recubrimiento, los cuales fueron a concentraciones de 1.0, 0.8, 0.6, 0.4 y 0.2 mg/mL (Figura B.3, 4, 5, 6 y 7)

Resultados

Para interpretar los siguientes resultados se considerará la norma ISO 10993-5 (Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity) estipula que los materiales o dispositivos médicos que presenten una viabilidad celular menor al 70% serán considerados como citotóxicos y si esta es sobrepasada serán considerados como materiales no citotóxicos, por lo que en primer lugar se analizó un barrido de concentraciones logarítmicas similares al test de

hemólisis con el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y evaluar su citotoxicidad en esas concentraciones como se muestra en la figura B.1.

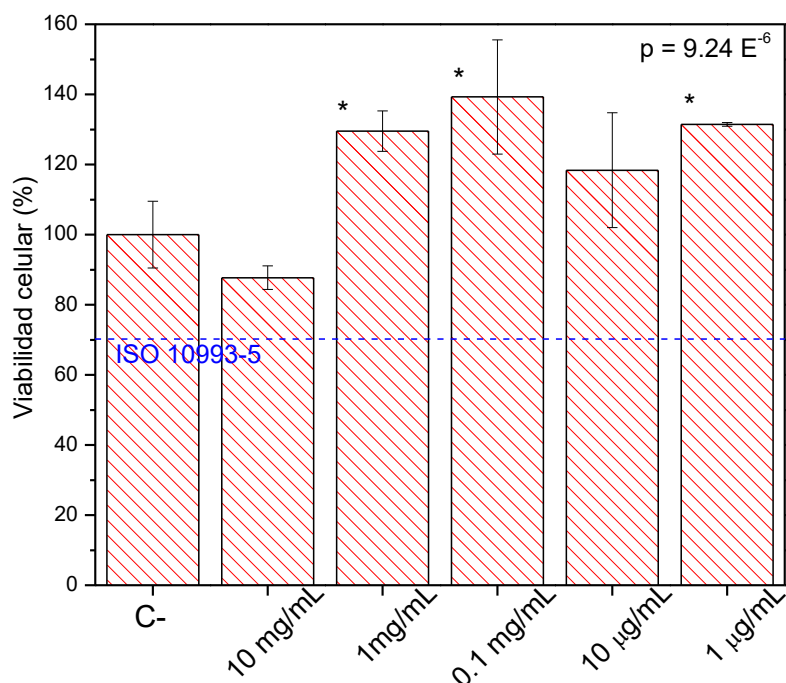


Figura B.1 Ensayo MTT del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ a distintas concentraciones. ANOVA de un factor (concentración) donde se encuentra una diferencia significativa para * comparado con el control negativo.

En la figura anterior (Figura B.1) se observa que no se presenta alguna toxicidad celular con las concentraciones probadas, sin embargo, a bajas concentraciones se percibe un aumento en la viabilidad esto se debe a que es posible que las partículas entren a la célula y alteren su metabolismo, parámetro que se evalúa en este estudio, produciendo así mayor cantidad de cristales de formazan que el control. En la segunda figura (Figura B.2) se hace el análisis cualitativo de las células después del tratamiento con MTT con el mismo material y las mismas concentraciones las imágenes se tomaron con el microscopio a una magnificación de 40x después de incubar las células con MTT por 3 horas.

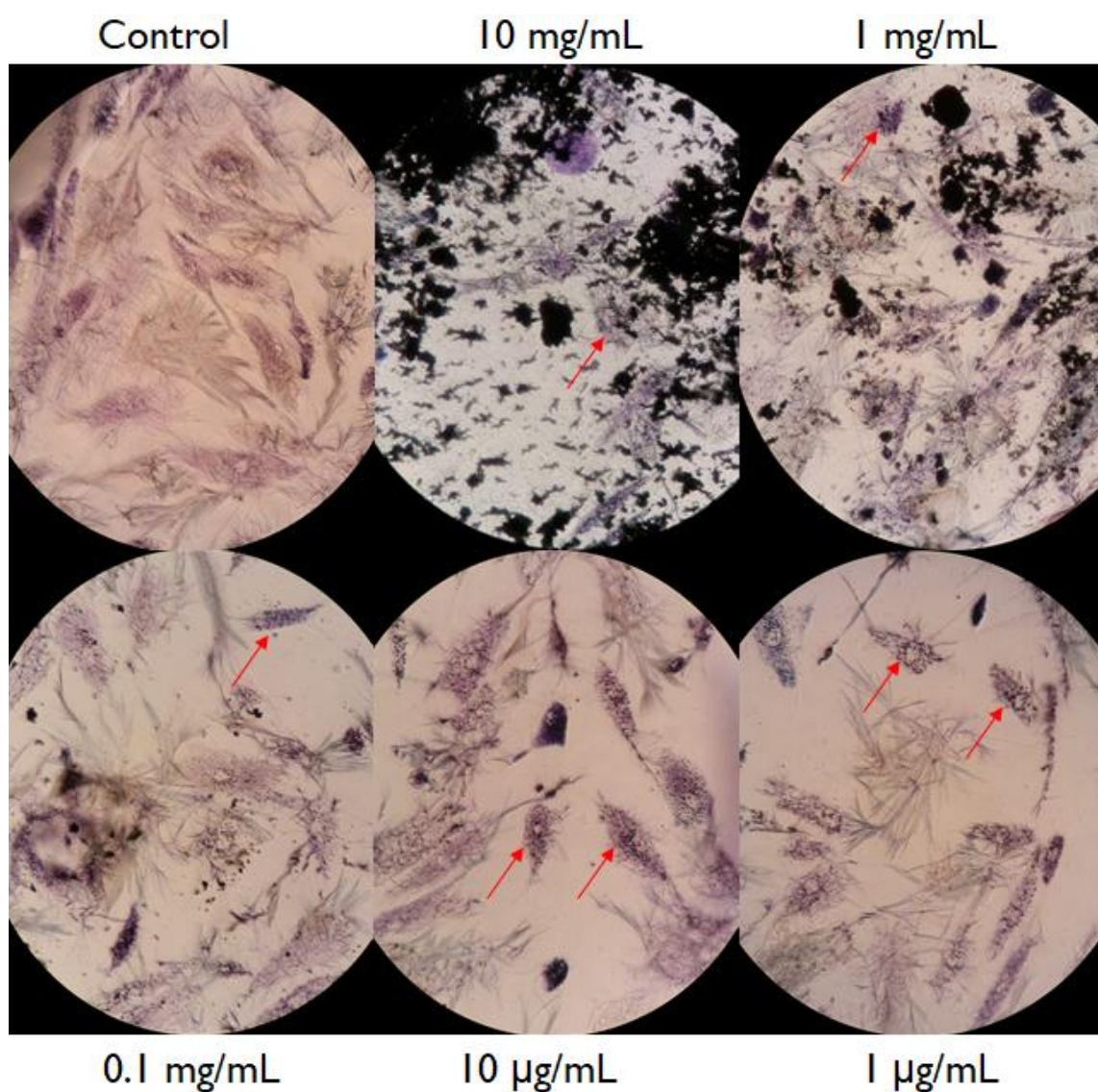


Figura B.2 Internalización aparente de las partículas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ en las células madre de borrego a distintas concentraciones, con un aumento de 40x, la flecha roja indica las células con partículas dentro.

En la imagen anterior se aprecia que las células de borrego se encuentran metabolizando el MTT a formazan (cristales purpuras) a pesar de la presencia de las nanopartículas, sin embargo, se percibe que dentro de las células se encuentran partículas (los puntos negros) en las células teñidas de morado debido al formazan que metabolizan, sin embargo, estas células no causan

toxicidad alguna. El mecanismo propuesto para explicar la internalización de las células es la pinocitosis que es la ruta por la cual las células ingieren agua y proteínas pequeñas de manera inespecífica por medio de poros, estos poros se encuentran en la gran mayoría de las células cuyo diámetro es menor a 150 nm. Como las partículas que se obtuvieron en general todas tienen un tamaño promedio de 70 nm aproximadamente estas pueden entrar a la célula por medio de dichos poros.

Para el ensayo MTT de los demás compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) con y sin recubrimiento se probaron a concentraciones de 1.0, 0.8, 0.6, 0.4 y 0.2 mg/mL debido a que los resultados de hemólisis se obtuvieron que a concentraciones de hasta 10 mg/mL ya se presenta una actividad hemolítica ligera por parte de las partículas.

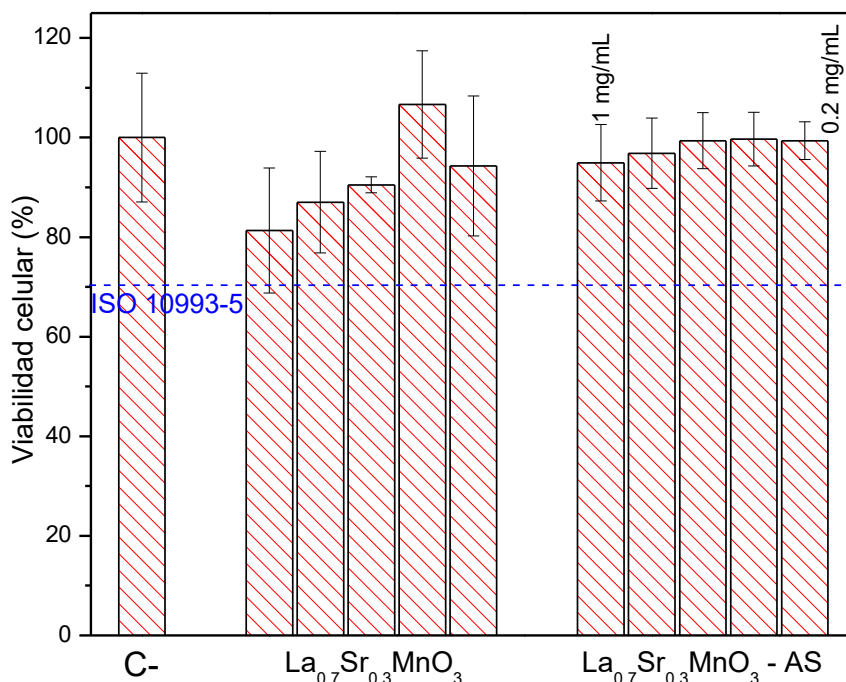


Figura B.3 Porcentaje de viabilidad celular del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sin y con recubrimiento.

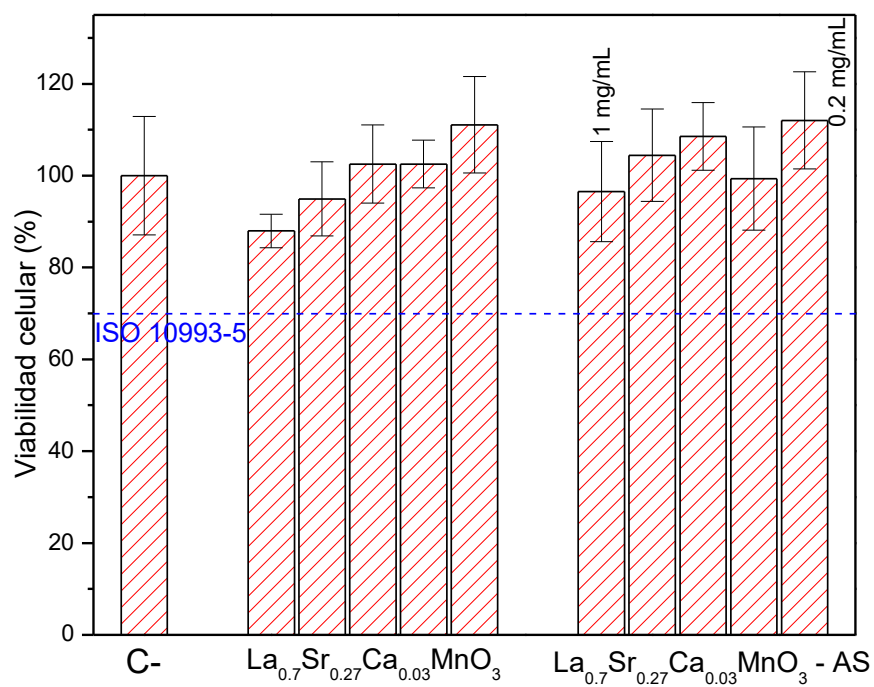


Figura B.4 Porcentaje de viabilidad celular del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ sin y con recubrimiento.

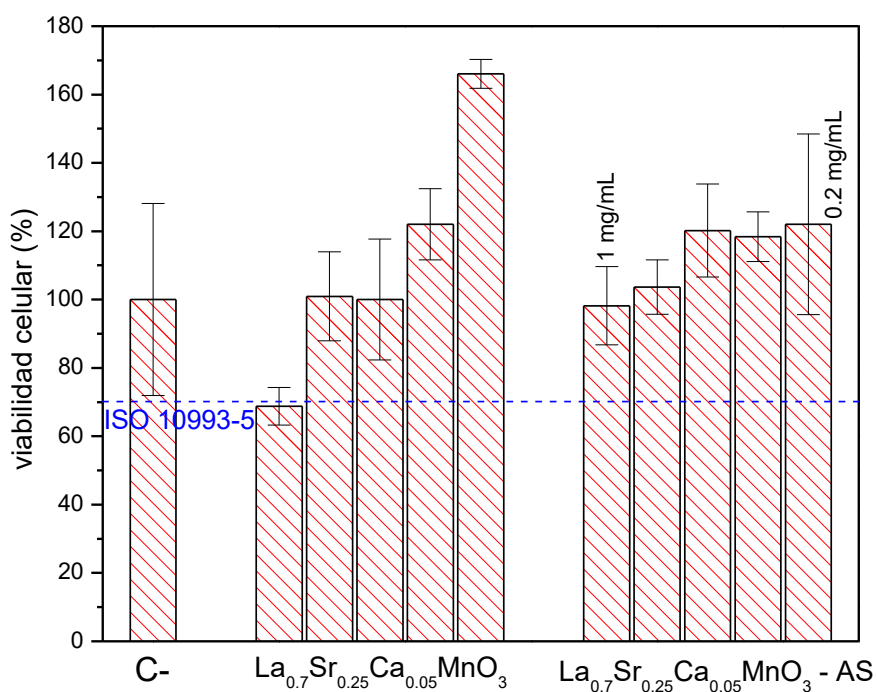


Figura B.5 Porcentaje de viabilidad celular del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ sin y con recubrimiento.

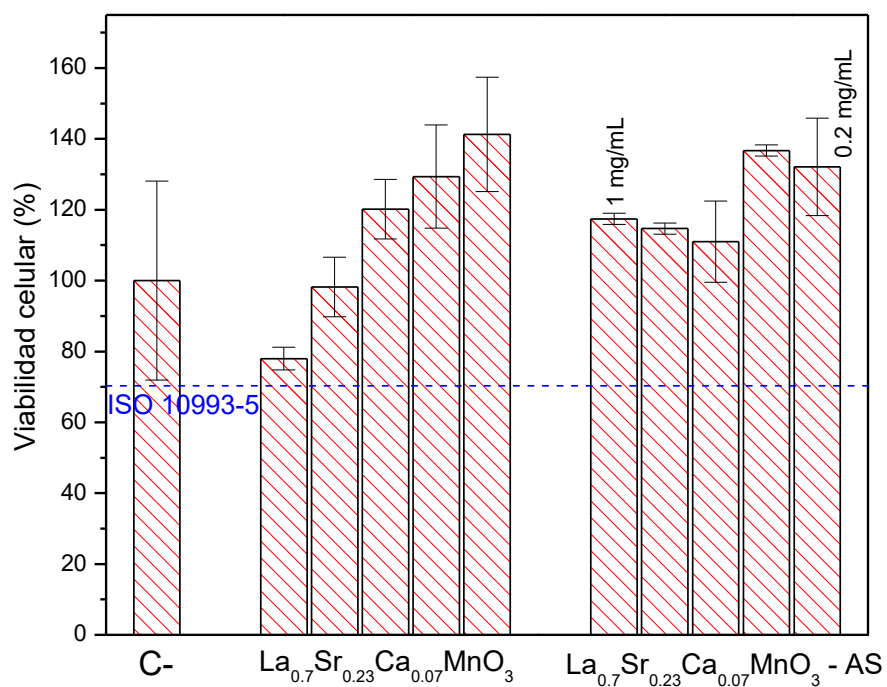


Figura B.6 Porcentaje de viabilidad celular del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_3$ sin y con recubrimiento.

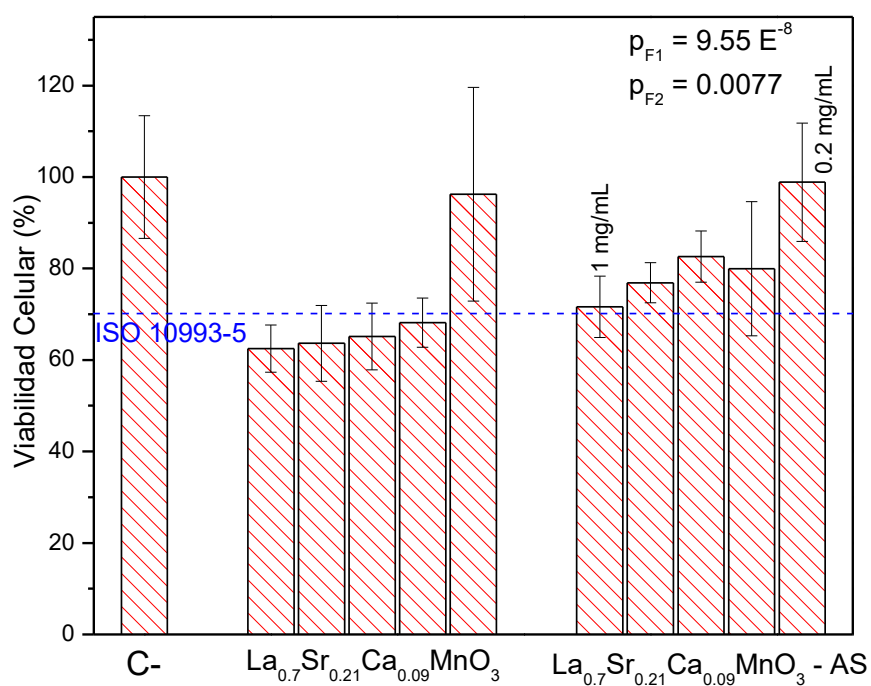


Figura B.7 Porcentaje de viabilidad celular del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ sin y con recubrimiento.

En las figuras B.3, 4, 5, 6 y 7 se observan que de manera general los compuestos recubiertos con amino silano pueden ser considerados no citotóxicos ya que presentan porcentaje viabilidad celular superior al 70 % ya que la gran mayoría de las concentraciones probadas tiene una similitud en la viabilidad con el control negativo (figuras B.3, 4, 5, 6). los compuestos sin recubrimiento presentan una variabilidad en la viabilidad celular al incrementar el calcio en la composición, si estas partículas logran entrar a la célula y como las partículas contienen calcio en su composición, al aumentar la concentración de calcio dentro de la célula se produce una despolarización celular provocando que se produzca una señalización para la activación de funciones celulares, ya que se sabe que el calcio funciona como segundo mensajero para la señalización celular, activando funciones metabólicas, replicación de ADN incluso hasta iniciar con el proceso de apoptosis. En la figura B.7 se observa que los compuestos sin recubrimiento provocan una mayor toxicidad debido a la posible interacción con el calcio que tienen desencadenando una alteración metabólica a las células, y esta alteración es reducida al ser recubiertas ya que se tiene un mayor porcentaje de viabilidad celular. El análisis estadístico empleado de dos factores indica que el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ con y sin recubrimiento a concentraciones entre 0.8 y 0.4 mg/mL hay una diferencia significativa (P_{F1}) y para el factor nos indica que hay una diferencia significativa entre la diferencia de grupos (el material con recubrimiento y sin recubrimiento) indicando que el recubrimiento mejora la viabilidad celular (P_{F2}).

APÉNDICE C

Inducción magnética

APÉNDICE C

Introducción

Un fluido magnético consiste en la suspensión de nanopartículas magnéticas en un fluido. El fluido puede responder al campo magnético que sea aplicado, este puede ser estático u oscilante. El tratamiento llamado hipertermia magnética consiste en el suministro de un fluido magnético al cuerpo humano que será dirigido hacia un tumor, al aplicar un campo magnético oscilante en la zona donde se encuentren las partículas, estas empezaran a excitarse produciendo calor. La generación de calor es debido a la magnetización y desmagnetización de las partículas, durante ese proceso, dos tipos de rotaciones (relajación de Néel y de Brown) se hacen presentes transformando la energía que obtienen del campo magnético en calor, donde sus comportamientos están gobernados por las ecuaciones 2, 3 y 4. El calor generado debe ser suficiente para causar daño a las células cancerígenas de una manera selectiva (sin causar daño a las sanas). La hipertermia producida magnéticamente debe ser dentro del rango de 42 y 45 °C para producir un tratamiento del cáncer de manera selectiva.

Metodología

Primeramente, se preparó el fluido donde las partículas fueron suspendidas, se preparó un buffer salino de fosfato (PBS por sus siglas en inglés) el cual simula el pH, la osmolaridad y la concentración de iones que se presenta en las células. El fluido se preparó disolviendo 8 g de cloruro de sodio, 0.2 g de cloruro de potasio, 1.44 g de fosfato de sodio dibásico y 0.24 g de fosfato de potasio

monobásico, se ajustó el pH a 7.4 con ácido clorhídrico y se aforo a un litro. Se preparó la suspensión de los compuestos recubiertos con amino silano $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09). se prepararon 5 suspensiones de 4 mL con una concentración de 10 mg/mL de partículas recubiertas. A esas suspensiones se montaron en el equipo de inducción magnética como se observa en la figura C.1. las suspensiones fueron precalentadas a $36.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura interna del cuerpo humano) y se colocaron dentro de un solenoide, al cual se le aplicó una corriente de 300.3 A (Ampere) a una frecuencia de 353 kHz. El solenoide (4 espiras con radio de 6.5 cm y una longitud de 8 cm) generó un campo magnético de 188.68 Oe aproximadamente. La temperatura del fluido se midió con un sensor de temperatura de fibra óptica, la duración de la medición fue durante 600 segundos. En las figuras C.2 y C.3 se muestra la temperatura del fluido con partículas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) alcanzado durante los 600 s de la aplicación del campo magnético.

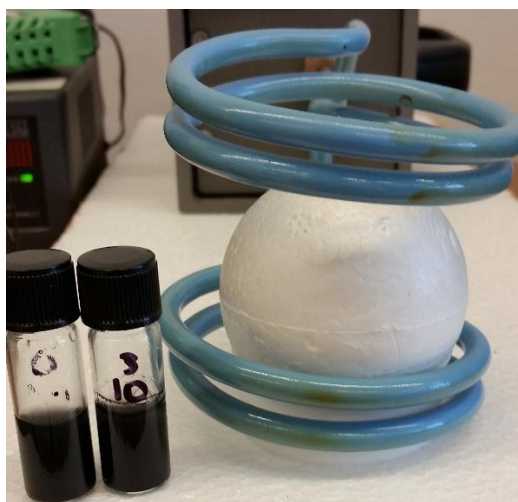


Figura C.1 Suspensiones a evaluar dentro del solenoide del equipo de inducción magnética.

Resultados

La intensidad y frecuencia del campo magnético seleccionadas cumplen con los parámetros recomendados para garantizar la seguridad en el ser humano, el cual la intensidad del campo magnético no debe superar los 15 kA/m, en este caso la intensidad usada es igual al límite, la frecuencia del campo debe encontrarse dentro de rango entre 50 kHz y 1 MHz, la frecuencia empleada fue de 353 kHz. En la figura C.2 se muestra el calentamiento alcanzado a los 10 minutos del fluido magnético con $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ a una concentración de 10 mg/mL. La temperatura alcanzada en ese fluido fue de 44.18 °C el cual es considerado ideal para el tratamiento por hipertermia magnética.

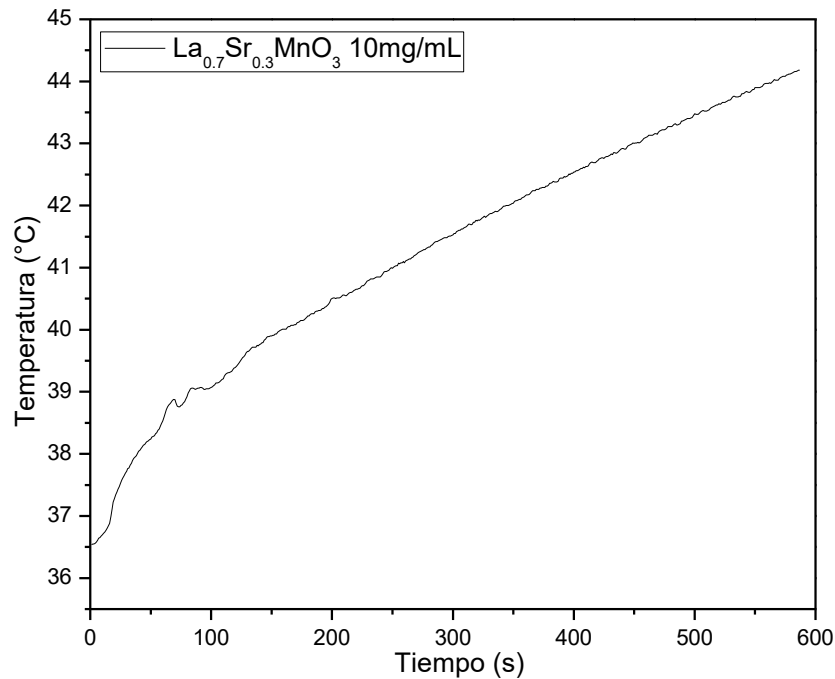


Figura C.2 Calentamiento del fluido magnético elaborado con $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ con un campo magnético de 188.68 Oe y una frecuencia de 353 kHz.

En la figura C.3 se muestra el calentamiento producido en los fluidos magnéticos elaborado con los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) a una concentración de 10 mg/mL. En la figura C.3 se aprecia que al aplicar el campo magnético se produce un calentamiento siendo el máximo para $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ (51.68 °C) y el mínimo para de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ (42.80 °C).

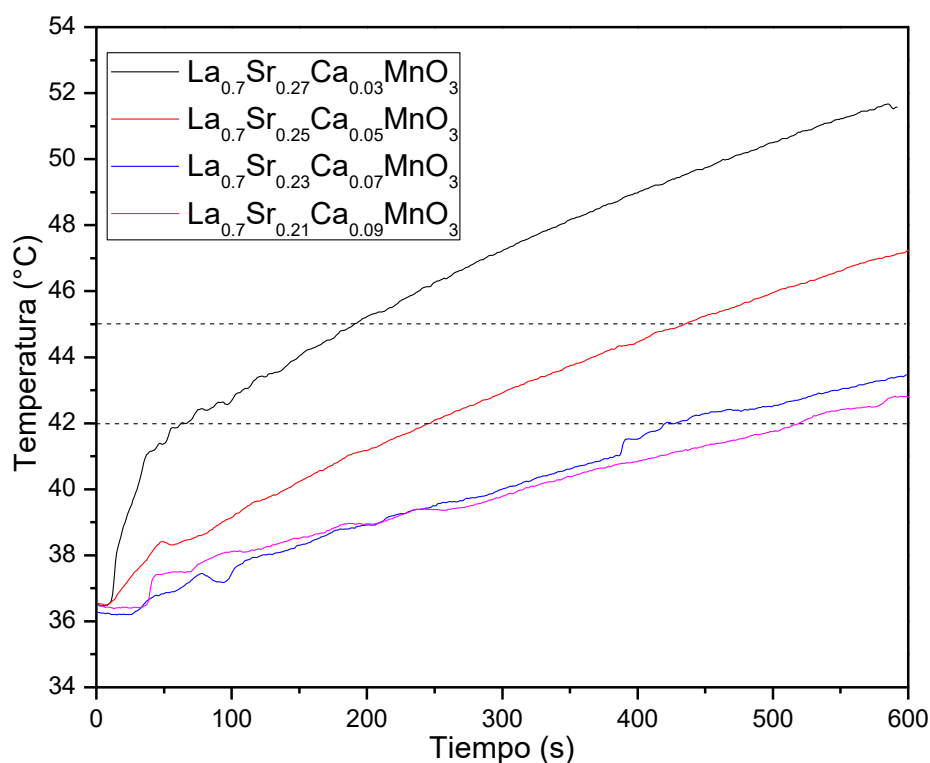


Figura C.3 Comportamiento de la temperatura de los fluidos magnéticos con $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) a una concentración de 10 mg/mL con un campo magnético de 188.68 Oe y una frecuencia de 353 kHz. La línea punteada indica la región terapéutica por hipertermia magnética.

La reducción del calentamiento generado se debe a la sustitución con calcio en las perovskitas elaboradas ya que se sabe que el calcio redujo la temperatura de Curie (T_C) hasta 52 °C para $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ por lo que el calor producido

está ligado a la magnetización del compuesto magnético como al reducir la T_C cercana a 45 °C los compuestos magnéticos tendrán una menor magnetización (la susceptibilidad magnética es reducida) al aproximarse a su T_C por lo que el calor generado será menos y así se produce un control en el calor generado, siendo así, los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.07}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ generan el calor necesario para poder ser aplicado en la hipertermia magnética ya que calentaron hasta 43.48 °C y 42.81 °C respectivamente.

AUTOBIOGRAFÍA

Israel Alejandro Flores Urquizo

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de
los Materiales

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Tesis

**“Evaluación de las propiedades magnéticas en las perovskitas
 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.09) recubiertas con
amino silano para su aplicación en hipertermia magnética”**

Nacido el 7 de enero de 1993 en Ciudad Juárez, Chihuahua. Hijo de Luis Flores Ochoa y Minerva Urquizo Saldaña. Participo en el grupo de investigación del Dr. Tomás C. Hernández García bajo el proyecto llamado desarrollo de partículas magnéticas con aplicaciones biomédicas en el periodo de 2017-2018 para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales con apoyo de una beca otorgada por CONACYT. Obtuvo el gado de Ingeniero Biomédico en la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. Como parte de su formación realizó diversas actividades de investigación en la Facultad de Medicina (UANL), la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez y el Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV – unidad saltillo).